

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

PGCiMat – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Estudo de Cargas Cerâmicas que Aumentam a Condutividade Térmica da Resina Epoxi, mas que Mantêm Elevadas a Resistividade Elétrica e a Rigidez Dielétrica

Candidata: Laura Schäfer

Orientador: Prof. Dr. Flávio Horowitz (Instituto de Física)

Co-orientador: Prof. Dr. Tarso B. Ledur Kist (Instituto de Biociências)

Porto Alegre, Março de 2020

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador Prof Dr Flávio Horowitz pela possibilidade de orientação.

Agradeço, também, ao meu co-orientador Prof Dr Tarso Kist pela disponibilidade e ajuda durante esses anos.

Agradeço também aos professores do programa PGCiMat por todos os conhecimentos passados ao longo desses anos.

Obrigada LaPol e sua equipe, em especial aos professores Ruth Santana e Carlos Ferreira pelas contribuições e sugestões feitas durante os nossos encontros. Agradeço também aos bolsistas de IC Nicolli e de Pós-doc Alessandra pela ajuda no processamento das amostras.

Agradeço em especial aos meus colegas do Laboratório de Métodos e aos meus IC's e amigos Júlia e Jean por toda a ajuda e colaboração desses anos. Com certeza eu não teria conseguido sem vocês. Então meu muito obrigada!

Agradeço às amigas de longa data Louise e Ester por sempre terem um ombro amigo para as horas difíceis.

Obrigada à minha família e demais amigos por nunca terem me deixado desistir, apesar das dificuldades e mudanças de rumo ao longo desses 2 anos e meio.

Agradeço, por fim, à CAPES pela bolsa e pela possibilidade de realizar esse projeto de pesquisa.

Sumário

Resumo	5
Abstract.....	6
Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	9
1. Introdução.....	10
2. Objetivos.....	14
2.1 Objetivos Gerais.....	14
2.2 Objetivos Específicos.....	14
3. Revisão Bibliográfica	15
3.1 Materiais poliméricos.....	15
3.1.1 Propriedades Gerais dos Polímeros	16
3.1.2 Propriedades físicas dos Polímeros.....	17
3.2 Resinas Epóxi.....	26
3.2.1 Características e Propriedades das Resinas Epóxi	27
3.2.2 Compósitos de Resina Epóxi	29
3.3 Eletroforese Capilar.....	33
3.3.1 Velocidade de migração e mobilidade eletroforética.....	34
3.3.2 Número de pratos teóricos e Resolução.....	35
3.3.3 Efeito Joule e alargamento dos picos.....	36
3.3.4 Soluções para melhorar a dissipação de calor.....	38
4. Materiais e Métodos	42
4.1 Materiais utilizados	42
4.2 Sistema resina epóxi-pós.....	45
4.3 Medidas de Viscosidade.....	47
4.4 Medidas de densidade	47
4.5 Medida de dureza	49

4.6 Medida de condutividade térmica	50
4.7 Medida de condutividade elétrica	53
5. Resultados e Discussão.....	55
5.1 Microscopia eletrônica das cargas.....	55
5.2 Viscosidade	56
5.3 Densidade	57
5.4 Dureza	59
5.5 Condutividade térmica	62
5.6 Condutividade elétrica e Rigidez dielétrica	66
5.7 Análises MEV	67
6. Conclusão	69
Referências	71

Resumo

As resinas epóxi apresentam grande versatilidade de usos tanto na indústria quanto em aplicações do cotidiano, devido a sua gama de possibilidade de aplicações. A modificação dessas resinas com adição de cargas permite aumentar ainda mais o seu uso em setores antes inimagináveis. Assim, o desenvolvimento de compósitos se torna um campo muito estudado com o uso dessas resinas epóxi como matriz. Nesse estudo, a adição de compostos como SiC, AlN, BN, CaCO₃, Al₂O₃, H₄O₄Si e pó de diamante permitiu avaliar o comportamento desses compósitos em relação a mudança de viscosidade, densidade, dureza condutividade térmica, condutividade elétrica e rigidez dielétrica. Foram incorporadas diferentes quantidades de carga funcionalizadas com APTES (F) e não funcionalizadas (NF), variando de 10% a 80% em massa. A adição da carga foi feita de forma manual (sem processos de ultrassom ou agitadores). Elas foram somente vazadas em formatos cilíndricos de 2,54 cm de diâmetro por 0,6 cm de espessura. As análises mostraram que há um aumento da viscosidade da resina com a adição das diferentes cargas, principalmente para cargas de BN (NF) e H₄O₄Si (NF) a 10%, levando a aumentos de 2,55 e 3,14 respectivamente, no valor quando comparada com a resina em si. Já na densidade, notou-se aumentos para a adição SiC (NF e F), CaCO₃(NF), AlN (NF e F). Para as cargas de BN (NF e F) e H₄O₄Si (NF e F) houve diminuição da densidade o que pode estar relacionado a presença de bolhas dentro da matriz (a elevada viscosidade aumenta a possibilidade de formação de bolhas, principalmente pelas amostras não terem sido prensadas durante o processo de cura). Em relação a dureza, houve aumentos no caso da adição de AlN (NF) e SiC (NF), obtendo-se até 1,04 de aumento na adição de 80% de ambas as cargas. Os resultados de condutividade térmica mostraram-se relativamente satisfatórios para a adição de BN (NF), sendo possível obter 0,493 W/mK para adição de 30% em massa de carga. Para o SiC (NF) e AlN (NF), os valores ficaram abaixo dos resultados da literatura, mas ainda assim foi possível observar aumentos na adição de 80% em massa de carga, sendo possível atingir 0,452 W/mK e 0,485 W/mK respectivamente. A funcionalização das cargas mostrou resultados melhores na condução de calor somente na adição de 10% de carga. Para 10% de BN (F) foi obtido 0,404 W/mK e para 10% de BN (NF) obtido 0,359 W/mK. Em termos gerais, a adição de carga melhora a condução de calor, aumenta a densidade e a dureza das amostras, além de aumentar a viscosidade. Ainda mantém-se as características de isolante elétrica da resina, o que é de interesse para aplicações em que se precisa dissipar o calor, mas manter o isolamento elétrico.

Abstract

Epoxy resins are highly versatile in both industry and daily use, due to their range of possible applications. The modification of these resins with the addition of fillers allows to further increase their use in sectors previously unimaginable. Thus, the development of composites becomes a widely studied field with the use of these epoxy resins as a matrix. In this study, the addition of compounds such as SiC, AlN, BN, CaCO₃, Al₂O₃, H₄O₄Si and diamond powder allowed to evaluate the behavior of these composites in relation to changes in viscosity, density, hardness, thermal conductivity, electrical conductivity and dielectric strength. Different amounts of fillers functionalized with APTES (F) and non-functionalized (NF) were incorporated, varying from 10wt% to 80wt%. The charge was added manually (without ultrasound processes or agitators). They were only cast in cylindrical shapes of 2.54 cm in diameter and 0.6 cm in thickness. The analyzes showed that there is an increase in the viscosity of the resin with the addition of the different loads, mainly for 10% BN (NF) and H₄O₄Si (NF) loads, leading to increases of 2.55 and 3.14 respectively, in the value when compared to the resin itself. As for density, increases were noted for the addition of SiC (NF and F), CaCO₃ (NF), AlN (NF and F). For the BN (NF and F) and H₄O₄Si (NF and F) loads, there was a decrease in density which may be related to the presence of bubbles inside the matrix (the high viscosity increases the possibility of bubble formation, mainly because the samples do not have pressed during the curing process). Regarding hardness, there were increases in the case of the addition of AlN (NF) and SiC (NF), obtaining up to 1.04 increase in the addition of 80% of both loads. The results of thermal conductivity were relatively satisfactory for the addition of BN (NF), being possible to obtain 0.493 W / mK for the addition of 30% by weight of charge. For SiC (NF) and AlN (NF), the values were below the results of the literature, but it was still possible to observe increases in the addition of 80% in load mass, being possible to reach 0.452 W / mK and 0.485 W / mK respectively. The functionalization of the loads showed better results in the conduction of heat only with the addition of 10% load. For 10% BN (F) 0.404 W / mK was obtained and for 10% BN (NF) 0.359 W / mK was obtained. In general terms, the addition of filler improves heat conduction, increases the density and hardness of the samples, in addition to increasing viscosity. The electrical insulating characteristics of the resin are still maintained, which is of interest for applications where it is necessary to dissipate heat, but maintain electrical insulation.

Lista de Figuras

Figura 1 - Estruturas formadas entre as cadeias de polímeros. Retirado de [16].	16
Figura 2 - Curva de tensão-deformação para polímeros frágeis (A), plásticos (B) e altamente elásticos (C). Retirado de [21].	19
Figura 3 - Esquema de bandas de energia em materiais condutores, semicondutores e isolantes	21
Figura 4 - Propagação de calor por uma rede de átomos. Retirado de [30].	22
Figura 5 - Esquema de como se dá a condução de calor em um sólido	23
Figura 6 - Estrutura da resina epoxi de Diglicidil éter de Bisfenol A. O índice n denota o número de unidades repetidas do polímero.	27
Figura 7 - Estrutura da cola (adesivo) epóxi curada. Pode-se ver o componente da resina em preto e em vermelho o componente endurecedor a base de amina. Os grupos epóxi desaparecem depois de reagirem com o endurecedor.	28
Figura 8 - Imagens de fibra de vidro (esquerda) e fibra de carbono (direita). Materiais muito usados para aumentar a resistência de resinas, sem aumentar o seu peso.....	30
Figura 9 - Esquemático de um sistema convencional de Eletroforese Capilar disponível no mercado	34
Figura 10 - Esquemático de alargamento de pico.....	37
Figura 11 - Eletroferograma no qual estão separados os diferentes aminoácidos em tampões com temperaturas de 20 °C (Imagem A) e 10 °C (Imagem B), mostrando a melhora de resolução quando diminui-se a temperatura do tampão. Retirado de [51] ..	38
Figura 12 - Capilares recobertos com óxido de alumínio processado pela empresa Jomon (A); visão em corte do capilar recoberto (B).....	41
Figura 13 - Etapas para a funcionalização das cargas. O pH foi ajustado com ácido acético glacial para se manter sempre no valor ótimo de 3,5 a 5,5.....	44
Figura 14 - Resultado da análise de FTIR do pó de BN.....	45
Figura 15 - Copo com soluções de diferentes densidades, formando um gradiente de densidade. Retirado de [58]	48
Figura 16 - Pontas de indentação para durômetros. Retirado de [60]	50
Figura 17 - Esquemático da montagem do sistema de medida de condutividade térmica	51

Figura 18 - Montagem do sistema de medida de condutividade térmica. A esquerda a amostra sendo soldada contra o elemento com resistor e termopar e a direita o monitoramento da voltagem e corrente injetada para manter a temperatura constante..	52
Figura 19 - Amostra colocada no suporte para as medidas. A caixa de isopor contém água a 0 °C	53
Figura 20 - Montagem do sistema de medida de condutividade elétrica. (A) local no qual a amostra é colocada. (B) amostra é fixa entre anéis de silicone. (C) Coloca-se um tubo polietileno no qual é colocada uma esponja de aço. (D) sonda na qual está ligada a alta então. (E) Fonte de alta tensão é colocada em contato com a amostra. (F) Ligação da bomba para colocar a amostra em contato com a solução condutora.....	54
Figura 21 - Imagem de MEV das cargas que foram incorporadas na resina.....	55
Figura 22 – Marcas, circuladas em vermelho, de indentação da ponteira para medida de dureza Shore D	59
Figura 23 - Gráfico com os dados da média das durezas para os compósitos.....	62
Figura 24 - Comportamento da condutividade térmica dos compósitos em relação à adição de carga (% em massa)	66
Figura 25 - Microscopia eletrônica das amostras contendo AlN a 10% e 80%. Nota-se uma maior homogeneidade do sistema quando mais carga é incorporada. Também é possível ver a presença de bolhas nas 4 amostras analisadas.	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Lista de alguns materiais que podem ser agregados em resinas epóxi, alterando suas propriedades físicas e químicas. Retirado e Modificado de [5]	10
Tabela 2 - Intervalos de valores de condutividade elétrica obtida para condutores, isolantes e semicondutores	20
Tabela 3 - Diferentes materiais e suas respectivas condutividades térmicas. Retirado e modificado de [8] [33]	24
Tabela 4 - Alteração da condutividade térmica em resinas epóxi com adição de cargas condutoras. Retirado de [48]	30
Tabela 5 - Comparações de diferentes resultados obtidos para a condutividade térmica no desenvolvimento de compósitos com matriz de resina epóxi.....	31
Tabela 6 - Variação na temperatura da solução tampão conforme espessura de recobrimento colocado sobre o capilar, calor dissipado pela solução e velocidade de ar usada para refrigeração. Retirado de [15].....	39
Tabela 7 - Características da resina epóxi usada como matriz para os compósitos	42
Tabela 8 - Características das cargas utilizadas para a fabricação dos compósitos. ^a Retirado de https://www accuratus.com/materials.html ; ^b Retirado de https://www.azom.com/materials.aspx	42
Tabela 9 -Porcentagens, em massa, de carga agregada na resina epóxi por lote.....	46
Tabela 10 - Dados obtidos para medidas de viscosidade das misturas de resina e cargas antes da cura. (NM - Amostras que não foram analisadas)	56
Tabela 11 - Dados obtidos para as medidas de densidade das amostras (médias e desvio padrão para as duplicatas do diamante e triplicatas das demais).....	57
Tabela 12 - Dados obtidos para das medidas de dureza das amostras (médias e desvio padrão das 5 medidas/amostra para duplicatas)	60
Tabela 13 - Dados obtidos para das medidas de condutividade térmica das amostras (médias e desvio padrão para duplicatas)	62
Tabela 14 - Dados de condutividade elétrica.....	67

1. Introdução

As resinas epóxi modificadas vêm sendo empregadas em diversas áreas como para o desenvolvimento de biossensores (tanto como substrato quanto para revestimento anticorrosivos), área aeroespacial, construção civil, instrumentação e na microeletrônica [1] [2] [3] [4]. A adição de outros materiais, como fibras, micropartículas ou nanopartículas, permite alterar as propriedades das resinas, tornando-as ainda mais resistentes, condutoras de eletricidade ou de calor, por exemplo. Isso faz com que a aplicação desse tipo de material se torne praticamente ilimitada, já que suas propriedades podem, geralmente, ser alteradas com facilidade [5].

O uso de resinas epóxi já se mostra presente em diversos setores da indústria devido a praticidade do seu preparo (mistura de dois componentes), o tempo variável de cura (tempo de trabalho disponível) e as interessantes propriedades físico-químicas do produto final após a cura. Entre estas propriedades podemos citar: aderência em diversos tipos de superfícies, elevada rigidez e resistência à corrosão [6]. A introdução de pós de óxidos, de metais, ou grafite, permite modificar a condução de calor e de elétrons dentro do material. Diversas outras características podem ser alteradas dependendo do tipo de agregado que é colocado na matriz a base de resina epóxi [5]. Sendo assim, é possível criar materiais a partir da resina que apresentem diferentes propriedades, possuindo diversas funções, como estão mostrados alguns casos na Tabela 1. A adição de alumínio e cobre, por exemplo, permitem melhorar a condutividade térmica e elétrica da resina, possibilitando o seu uso em setores em que essa característica é desejada.

Tabela 1 - Lista de alguns materiais que podem ser agregados em resinas epóxi, alterando suas propriedades físicas e químicas. Retirado e Modificado de [5] .

Agregado	Propriedade alterada no compósito
Alumínio (Al)	Usinabilidade, resistência ao impacto, condutividade térmica, propriedades mecânicas, estabilidade dimensional
Alumina (Al₂O₃)	Resistência à abrasão, resistividade elétrica, estabilidade dimensional, tenacidade, condutividade térmica
Óxido de Berílio (BeO)	Condutividade térmica

Cobre (Cu)	Condutividade elétrica, condutividade térmica, propriedades mecânicas
Grafite (C)	Lubricidade, pigmentação, condutividade térmica, condutividade elétrica, resistência à abrasão
Mica	Resistência elétrica, propriedades dielétricas, Resistência química, dureza, resistência à umidade, lubricidade
Sílica (SiO₂)	Resistência à abrasão, propriedades elétricas, extensor, estabilidade dimensional, condutividade térmica, resistência à umidade

Já a adição de BeO, mostrado na Tabela 1, aumenta a condutividade térmica da resina, pois esse material apresenta uma condutividade térmica que pode chegar a 325 W/mK [7]. Outros exemplos de cargas que apresentam alta condutividade térmica, elevada resistividade elétrica e elevada rigidez dielétrica são o óxido de alumínio (Al₂O₃), nitreto de alumínio (AlN), nitreto de boro (BN), carbeto de silício (SiC), e diamante (C) [8] [9]. A adição dessas cargas em matrizes de resina epóxi já vem sendo estudada: Eun-Sung Lee et al, testou a incorporação de partículas de AlN a uma quantidade de 57% em massa o que permitiu que a condutividade térmica do compósito chegasse a 3,39 W/mK medida pelo método do disco-quente (*hot disk method*). Esse valor obtido corresponde a um aumento de 15 vezes da condutividade térmica da resina *in natura* [10]. Além desse, outros estudos como o de Yunshgen e Chung, testaram a incorporação de partículas de BN e AlN com e sem funcionalização a base de silano, obtendo resultados positivos no aumento da condutividade térmica da resina epóxi. A adição de 57% em fração de massa de BN não funcionalizada na resina, permitiu obter uma condutividade térmica de 5,27 W/mK. Com a funcionalização com silano a 2,4%, o valor para a mesma quantidade de carga adicionada foi de 10,31 W/mK. Para o AlN, com 60% em fração de massa de AlN não funcionalizado adicionado na resina, o valor da condutividade térmica chegou em 6,99 W/mK. Com a funcionalização, o valor chega a 10,98 W/mK [11].

Uma das aplicações para esses compósitos é o uso em setores da microeletrônica para recobrimento, uma vez que se deseja que o material seja isolante elétrico, mas condutor de calor para dissipar o aquecimento dos circuitos integrados. Além do uso em microeletrônica, uma das aplicações para estes compósitos que

apresentam alta condutividade térmica é em sistemas de eletromigração, principalmente nas plataformas capilar e microchips. Estas técnicas de separação funcionam por meio da aplicação de um intenso campo elétrico ao longo de um microcanal (microchip) ou microtubo (eletroforese capilar). Ao aplicar esse campo elétrico, por meio de uma fonte de alta tensão, fornecendo até 30 kV, tem-se a geração de calor por efeito Joule ao longo do meio separador devido à presença de cargas na solução e a corrente iônica resultante [12]. Os gradientes de temperatura gerados e decorrentes do efeito Joule afetam diretamente as separações, pois a precária dissipação do calor eleva muito a temperatura na fase aquosa (meio separador). Esse aumento de temperatura pode alterar a viscosidade da solução, afetando diretamente a velocidade de migração das moléculas e sua posterior separação no meio. Assim, promover a boa dissipação do calor é essencial para a boa performance destes sistemas [13]. É possível realizar a dissipação de calor por meio de ventiladores (que forçam ar sobre o capilar) ou por uso de recirculação de água ou outro líquido refrigerante (que envolvem o capilar). Entretanto, nem sempre esses sistemas conseguem dissipar o calor de forma eficiente, pois o material polimérico (poliimida) que recobre o capilar não é um bom condutor de calor e a operação dos capilares sem a poliimida torna-os os frágeis e quebradiços. Além disso, não melhorar a dissipação de calor limita a intensidade dos campos elétricos que podem ser aplicados, e a intensidade desse campo elétrico é diretamente proporcional à vários parâmetros de performance dos sistemas de eletromigração [14].

Em estudos computacionais, mostrou-se que o recobrimento de 2 mm de espessura com pasta térmica (2 W/mK) é muito eficaz em diminuir de 36°C para 18°C a temperatura da solução interna do capilar por meio de ventilação com ar forçado [15]. Entretanto, para aplicações em eletroforese, o recobrimento deve ser isolante elétrico. Assim, pode-se pensar em realizar o recobrimento com materiais cerâmicos, por serem isolantes e bons condutores de calor. Entretanto, materiais cerâmicos puros se tornam muito difíceis de usar pela sua complicada usinagem e seu alto custo. Dessa forma, o uso da resina epóxi com incorporação de cargas cerâmicas é uma maneira de substituir o material cerâmico e possibilitar o revestimento dos capilares. O revestimento permite aumentar a área de contato do capilar com o meio e assim favorecer a troca de calor, evitando que a temperatura da solução dentro do capilar aumente.

Portanto, para determinar qual a melhor composição de resina/carga a ser usada no recobrimento de capilares em eletroforese capilar, foram testadas diferentes

associações desses materiais. Foram desenvolvidas pastilhas a partir de resina epóxi comercial da marca Araldite Profissional 24h da empresa TekBond com dimensões de 25,4 mm de diâmetro por 6 mm de espessura. A adição de diferentes quantidades de cargas (de 10% a 80%) de AlN, BN, carbonato de cálcio (CaCO_3), Al_2O_3 , SiC, ácido ortosilícico ($\text{H}_4\text{O}_4\text{Si}$), pó de diamante foi testada para determinar como a condutividade térmica poderá ser modificada. Além disso, medidas de caracterização de dureza, densidade e resistividade elétrica foram efetuadas para determinar as propriedades do produto final (polímero decorrente da reação das poliaminas com epóxi na presença de cargas). Os pós foram testados *in natura* e também submetidos à funcionalização com (3-aminopropil)triethoxysilano (ou APTES) para determinar se houve ou não melhora na agregação das cargas com a matriz de resina epóxi. Geralmente a incorporação de partículas inorgânicas na matriz orgânica da resina é dificultada pela falta de compatibilidade entre as partes, assim, funcionalizar a superfície das cargas com um material que tenha mais afinidade com os componentes da resina melhora a distribuição desses materiais dentro da matriz, permitindo que se tenha condutividades térmicas mais elevadas [9]. O uso de (3-aminopropil)triethoxysilano já foi testado em compósitos com cargas de nitreto de boro e nitreto de alumínio, mostrando que houve mudanças nas amostras sem e com funcionalização, sendo que as com funcionalização obtiveram resultados mais promissores [4] [11]. Ao final, avaliou-se qual o melhor sistema para que possa ser futuramente usado para recobrir os capilares e ser determinada a melhoria dos sistemas de medida e a dissipação de calor.

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Esse trabalho consiste em verificar as alterações das propriedades de condução térmica, densidade e dureza em compósitos a base de resina epóxi. Pretende-se verificar como diferentes cargas, em diferentes quantidades de massa adicionados a uma matriz de resina, podem alterar as propriedades finais do material. Foram selecionados sete agregados diferentes para desenvolver os compósitos: AlN, BN, CaCO₃, Al₂O₃, SiC, H₄O₄Si, e pó de diamante. As amostras foram submetidas a caracterizações para que se pudesse verificar qual o melhor resultado de sistema resina epóxi/carga.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a granulometria das cargas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- Determinar da quantidade de carga adicionada na resina epóxi (porcentagem em massa)
- Funcionalizar metade da quantidade disponível com (3-aminopropil)triethoxysilano e realizar medidas de FTIR para determinar se houve ou não a adequada funcionalização
- Preparar as misturas de resina epóxi com as cargas e moldar as amostras em discos com dimensões de 2,54 cm x 0,6 cm (triplicata para cada carga adicionada com e sem funcionalização, exceto diamante)
- Caracterizar as amostras quanto a sua densidade, condutividade térmica, resistência mecânica (dureza), resistividade elétrica e rigidez dielétrica
- Comparar os resultados obtidos e verificar qual a melhor composição de resina epóxi/agregado e se há diferença entre a funcionalização ou não para cada um dos sistemas resina/carga

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Materiais poliméricos

Os polímeros, desde a sua descoberta, foram muito usados pelo ser humano. A borracha natural, por exemplo, tem sido de grande importância para a humanidade, e com o advento da tecnologia, e a possibilidade de estudar esses materiais naturais, foi possível desenvolver novos tipos de polímeros artificiais. Estes se tornaram muito populares a partir da década de 1950, fazendo parte da vida das pessoas desde então. Não somente no dia-a-dia, mas os polímeros também se tornaram um grande aliado na ciência e tecnologia pela sua versatilidade e baixo custo, além de facilidade de moldagem [16]. Por outro lado, a poluição ambiental por materiais poliméricos não reciclados e também por micropartículas e nanopartículas de polímeros tem chamado atenção.

Materiais poliméricos são, em sua maioria, formados por moléculas orgânicas compostas basicamente por cadeias de carbono (C) e hidrogênio (H). Também podem estar associadas a essas cadeias outros elementos químicos como oxigênio (O), nitrogênio (N), flúor (F), silício (Si) ou cloro (Cl), por exemplo. Por serem muito grandes, esses materiais são chamados de macromoléculas e apresentam um elevado peso molecular, chegando a 200000 Da. Além disso, existem diferentes arranjos para esses polímeros, podendo ser lineares, que, como o nome sugere, são cadeias em linha associadas entre si por meio de ligações de van der Waals ou ligações de hidrogênio, quando houver possibilidade para tal. O PE e o PVC são polímeros lineares, apresentando em comum características como flexibilidade, uma vez que as ligações intermoleculares são mais fracas que ligações interatômicas. Conforme a cadeia sofre alterações em sua estrutura, as propriedades dos polímeros se modificam. Cadeias que apresentam ramificações não apresentam uma compactação tão grande quanto cadeias lineares, o que diminui a massa específica do polímero. A ligação entre as cadeias, nesse caso, continua sendo por ligações de van der Waals e ligações de hidrogênio [16] [17] [18]. A diferença na estrutura das cadeias poliméricas altera significativamente as propriedades de um material, como é o caso do PEBD e PEAD, polietileno de baixa e alta densidade respectivamente. A presença das cadeias ramificadas no PEBD faz com que se tenha uma menor compactação das cadeias poliméricas, o que diminui a densidade do produto final. A densidade do PEBD fica entre uma faixa que varia de 0,915 a 0,935 g/cm³, já o PEAD apresenta uma densidade que varia de 0,94 a 0,97 g/cm³. Além de alterar a densidade do polímero, as

ramificações presentes na cadeia fazem com que o ponto de fusão do composto seja diminuído. Novamente analisando o PEBD e o PEAD, a temperatura de fusão do primeiro fica entre 105 e 110 °C, já o PEAD apresenta uma elevação dessa temperatura abrangendo uma faixa que varia entre 130 a 135 °C, uma vez que se tem uma quantidade menor de ramificações na cadeia [19].

3.1.1 Propriedades Gerais dos Polímeros

Existem diferentes tipos de materiais poliméricos e com distintas propriedades conforme os arranjos químicos das moléculas que o compõem. Alguns dos polímeros mais comuns são o polietileno (PE), formado por átomos de carbono e hidrogênio somente. Já o policloreto de vinila (PVC), apresenta em um de seus ligantes um átomo de cloro. A presença de átomos distintos e os tipos de ligações existem entre esses átomos faz com que as propriedades mecânicas e térmicas sejam alteradas. Além da composição química, outra característica que afeta as propriedades de um polímero são as estruturas das cadeias moleculares, como mostradas na Figura 1.

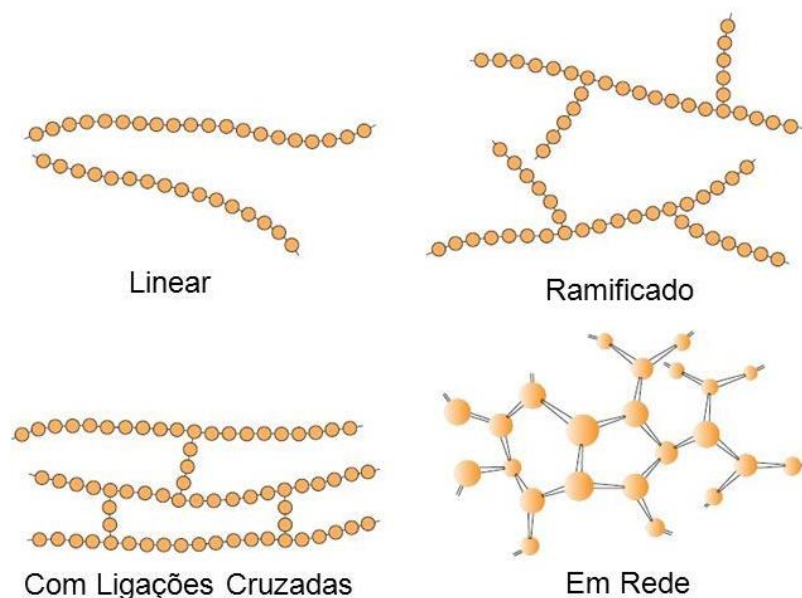


Figura 1 - Estruturas formadas entre as cadeias de polímeros. Retirado de [16].

A ligação cruzada, como mostrado na Figura 1, se dá por meio da presença de elementos como o enxofre (S) que permite a formação de ligações covalentes entre as cadeias lineares ou ramificadas de um polímero. Esse tipo de polímero apresenta maior

rigidez em sua cadeia, pois as ligações covalentes (ligações entre átomos) são mais fortes que as ligações intermoleculares (entre cadeias). Uma forma de se obter esse tipo de polímero é através do processo de vulcanização, em que algumas ligações químicas da cadeia são quebradas e novos átomos são inseridos, fazendo com que se liguem, covalentemente, a átomos de outra cadeia. Esse processo é usado para tornar as borrachas mais duras, ou seja, diminuir a elasticidade da borracha, permitindo que seja usada em processos em que é importante que se tenha maior rigidez do material. O produto resultante não é mais termoplástico, mas termorígido. Quando o número de ligações covalentes que pode ser formado passa de três, tem-se um polímero em rede. Esse tipo de material apresenta uma rede tridimensional, fazendo com que apresentem propriedades distintas dos demais tipos de polímeros. Um exemplo bem conhecido, e que será discutido nesse trabalho, são as resinas epóxi. Esse tipo de polímero, por apresentar uma estrutura em rede, também é um termofixo ou termorígido. Como o termo sugere, esse material é resistente a um certo grau de aquecimento, mantendo sua estrutura inalterada sob aquecimento. Essa propriedade não é exclusiva das resinas epóxi, sendo também encontrada em outros materiais poliméricos com ligações cruzadas ou em rede tal qual as borrachas vulcanizadas, resinas poliéster (com algumas exceções) e resinas fenólicas. Esses polímeros termofixos apresentam uma maior dureza e resistência mecânica que os termoplásticos (amolecem sob aquecimento, até mesmo aquecimento brando). Assim, os termofixos se tornam ideais para aplicações em que é necessário trabalhar em faixas de temperatura elevadas [16] [20].

3.1.2 Propriedades físicas dos Polímeros

Conforme brevemente elucidado no item anterior, as propriedades dos polímeros mudam conforme o tipo de ligações, estrutura e conformação que eles têm. De maneira geral, os polímeros se diferenciam dos demais materiais (metálicos e cerâmicos), não somente pelo tipo de estrutura que formam, mas também por apresentarem uma gama distinta de propriedades. Eles podem apresentar menor resistência mecânica, baixa condutividade elétrica e térmica, maior flexibilidade, dependendo do tipo de átomos e ligações entre cadeias que se formam. Alguns podem apresentar comportamentos de materiais frágeis, principalmente os polímeros termofixos. Por esses motivos, eles são vastamente utilizados em diferentes processos, pois são fáceis de moldar e usinar, além de serem mais leves e, em muitos casos, de menor custo. Assim, o estudo das propriedades

de polímeros se torna importante, pois suas propriedades divergem bastante de um tipo de polímero para outro e novos materiais estão sempre sendo desenvolvidos e colocados à disposição no mercado.

3.1.2.1 Propriedades Mecânicas

Ensaio de tensão-deformação, compressão e dureza são capazes de avaliar a resistência mecânica dos materiais. No caso de polímeros, eles apresentam baixa resistência à tração, quando comparados com metais e cerâmicos. Geralmente os limites de resistência à tração são da ordem de 100 MPa, já ligas metálicas podem chegar a 4100 MPa. Existem três tipos de comportamento tensão-deformação, como mostrado no ensaio da Figura 2, que os polímeros podem sofrer: frágil, plástico e totalmente elástico. Os materiais frágeis, como as cerâmicas, não sofrem deformação plástica quando submetidos à ensaios de tração, somente sofrem deformação elástica. O mesmo ocorre com polímeros frágeis, um exemplo são as resinas epóxi. Isso faz com que, quando submetido à uma certa tensão, o polímero não mude de forma significativa as suas dimensões antes de romper (ensaio A da Figura 2). Já polímeros plásticos sofrem deformação elástica e posteriormente, com o aumento da carga, uma deformação plástica (deformação visível). Esses polímeros sob carga formam um pescoço no corpo de prova e começam a escoar, o mesmo comportamento observado nos materiais metálicos (ensaio B da Figura 2). Esse pescoço alonga e por fim rompe. Por outro lado, os polímeros totalmente elásticos (ensaio C da Figura 2) sofrem muita deformação plástica com pouca carga aplicada sobre eles, eles nem entram em regime de deformação elástica. Um fator que afeta diretamente as propriedades mecânicas de um polímero é a temperatura em que ele se encontra. Aumentos de temperatura reduzem o módulo de elasticidade do material, o limite de resistência à tração e aumentam a ductilidade do polímero, já a diminuição da temperatura faz com que o polímero se comporte como um material frágil [16] [21].

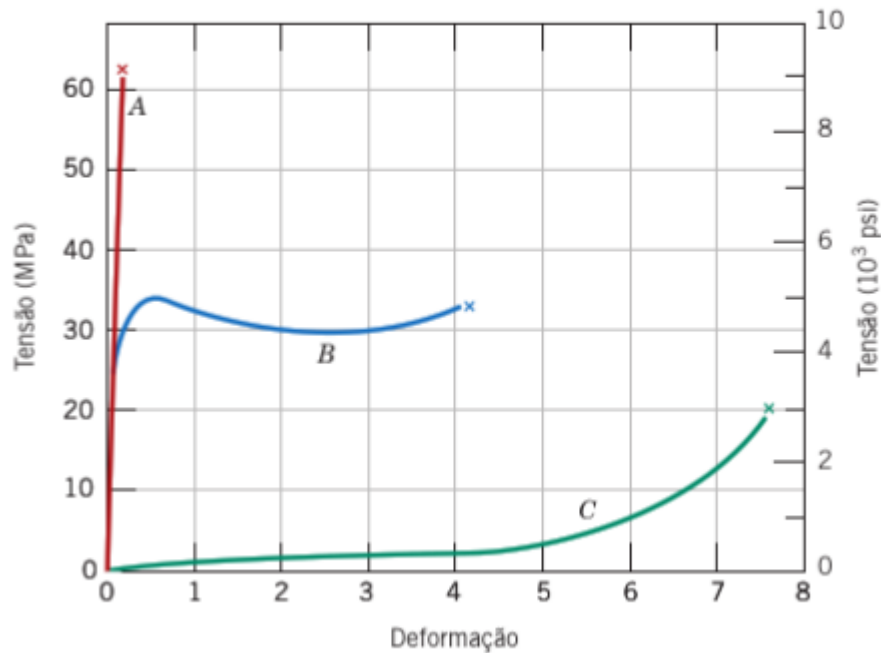


Figura 2 - Curva de tensão-deformação para polímeros frágeis (A), plásticos (B) e altamente elásticos (C). Retirado de [21].

Materiais poliméricos semicristalinos e amorfos são frágeis à baixas temperaturas e possuem baixa resistência ao impacto. Além disso, a dureza é muito menor quando comparada aos metais e cerâmicos.

3.1.2.2 Propriedades Elétricas

A capacidade que um material tem em conduzir eletricidade é uma forma de classificá-lo quanto à sua natureza elétrica. A condutividade é inversamente proporcional à resistividade (ρ) de um material, ou seja, quanto maior a resistividade, menor a condutividade.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

A resistividade de um material é expressa, matematicamente pela equação (1). Na qual i corresponde à corrente aplicada, l ao comprimento ou distância entre os eletrodos, A à área da seção transversal e V à tensão DC aplicada.

$$\rho = \frac{AV}{il} \quad (2)$$

Igualando-se as equações (1) e (2) através da resistividade, obtemos que a condutividade elétrica de um material é dada por:

$$\sigma = \frac{il}{AV} \quad (3)$$

A unidade do Sistema Internacional de Medidas expressa a condutividade elétrica em Siemens por metro (S/m). A faixa de valores de condutividade térmica de materiais sólidos é muito grande, mas eles podem ser classificados nas três categorias acima citada conforme a Tabela 2 [22].

Tabela 2 - Intervalos de valores de condutividade elétrica obtida para condutores, isolantes e semicondutores

Tipo de Material	Condutividade (S/m)
Condutor	$> 10^7$
Semicondutor	10^4 a 10^{-6}
Isolante	10^{-10} a 10^{-26}

Sabe-se que metais conduzem eletricidade de forma eficiente, devido à presença de elétrons livres em sua estrutura, sendo assim chamados de condutores. A prata (Ag) e o cobre (Cu) chegam a valores de condutividade elétrica de $6,3 \times 10^7$ e $5,98 \times 10^7$ S/m, respectivamente. Já cerâmicos e polímeros são, geralmente, isolantes, atingindo valores muito baixos de condutividade (menores que 10^{-10} S/m), como é o caso da sílica fundida com $1,3 \times 10^{-18}$ S/m e o PET, que apresenta 10^{-21} S/m de condutividade elétrica [23].

Existe uma classe de materiais que é chamada de semicondutores, que apresentam condutividade intermediária entre os condutores e isolantes (condutividades entre 10^3 a 10^{-6}) [23] [24]. Essas diferentes características são provenientes da estrutura de bandas desses materiais. Os metais apresentam uma sobreposição da banda de valência com a banda de condução, o que permite que os elétrons possam transitar sem dificuldades, permitindo uma condução elétrica sem impedimentos ou barreiras. Já os cerâmicos e polímeros apresentam um espaçamento entre essas bandas, esse espaço é chamado de *band gap* (determinado por um intervalo energético). Quanto maior esse *gap*, mais isolante o material é. Os isolantes apresentam *band gap* acima de 4 eV. Já os semicondutores, materiais que podem conduzir corrente elétrica em momentos especiais, apresentam um *band gap* não nulo, mas inferior a 4 eV. Assim, quando os elétrons recebem uma dada energia (térmica ou luminosa por exemplo) eles são excitados,

adquirindo energia suficiente para atravessar a barreira energética e atingir a banda de condução, conduzindo corrente [25] [26].

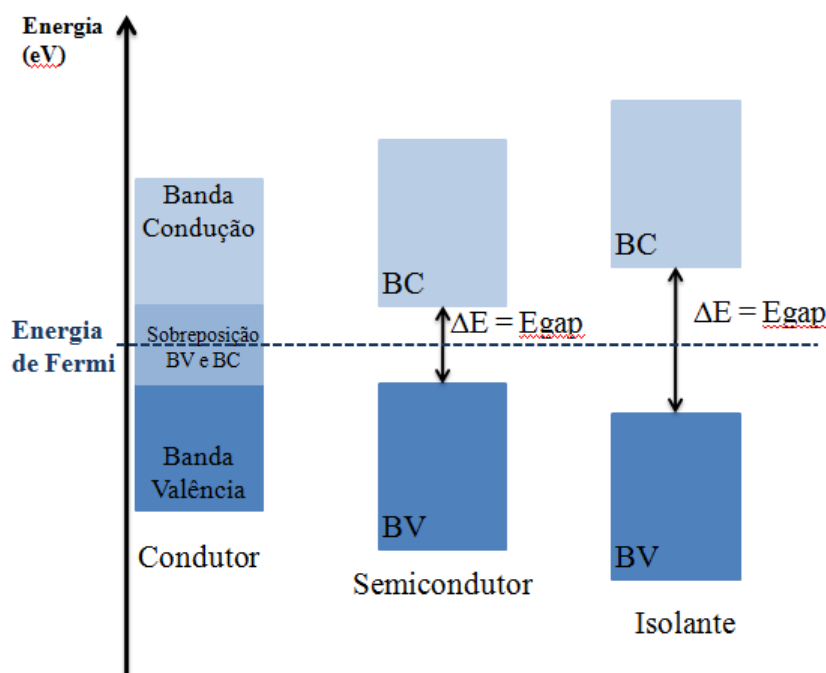


Figura 3 - Esquema de bandas de energia em materiais condutores, semicondutores e isolantes

Os polímeros, assim como os materiais cerâmicos, são, em sua maioria, isolantes elétricos. Assim, suas aplicações são muito difundidas para uso em distribuição de energia, como protetores e revestimentos de cabos. Eles apresentam resistência à altas voltagens, ou seja, apresentam elevadas constantes de rigidez dielétricas, que podem chegar a mais de 100 kV/cm, como é o caso do PET (200 – 300 kV/cm) e do Teflon (600 – 700 kV/cm) [27]. Entretanto, apesar de serem muito resistentes, a dificuldade em drenar a carga que pode se acumular nesses materiais pode levar ao rompimento destes quando submetidos a elevadas tensões. Esse fenômeno é chamado de ruptura elétrica [28].

Existem formas de alterar as características do material isolante e semicondutor, através da incorporação de partículas. Esse processo de incorporação é chamado de dopagem e isso permite criar níveis de energia dentro do material, fazendo com que a condução de elétrons seja facilitada. Essa dopagem é muito usada na microeletrônica para facilitar a condução elétrica em semicondutores como o silício (Si) e o germânio (Ge) [25]. Já nos isolantes, como os polímeros, é possível incorporar nano ou micropartículas metálicas, que permitem facilitar a condução de eletricidade. O uso

desses materiais em resinas epóxi já tem sido testado para que se possa usar essas resinas na fabricação de biossensores, por exemplo [29] .

3.1.2.3 Propriedades Térmicas

Os materiais apresentam diferentes propriedades térmicas como: calor específico, capacidade térmica e condutividade térmica. A condutividade térmica de um material diz respeito à capacidade deste em transportar e transferir calor de uma região para outra. A transferência de calor pode se dar por radiação, convecção ou condução. A condução de calor é a principal forma de transferência de calor em materiais sólidos condutores. A condução térmica se dá por meio de vibrações dos átomos presentes na matéria. Primeiramente um átomo é excitado e vibra, fazendo com que colida com átomos vizinhos e assim transfira o calor. Por meio dessas vibrações, o calor se propaga pelo sólido, como está representado na Figura 4 [30].

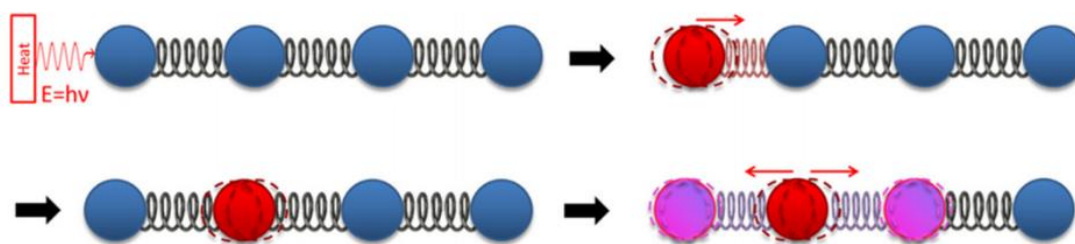


Figura 4 - Propagação de calor por uma rede de átomos. Retirado de [30].

Por meio da colocação de fontes de calor e fontes frias é possível determinar o comportamento do material. Materiais que dissipam o calor de forma eficiente apresentam elevada condutividade térmica, como é o caso dos metais. Já materiais isolantes térmicos são pouco eficientes na condução, tendo condutividade térmica baixa, como é o caso dos materiais cerâmicos e poliméricos, principalmente [31].

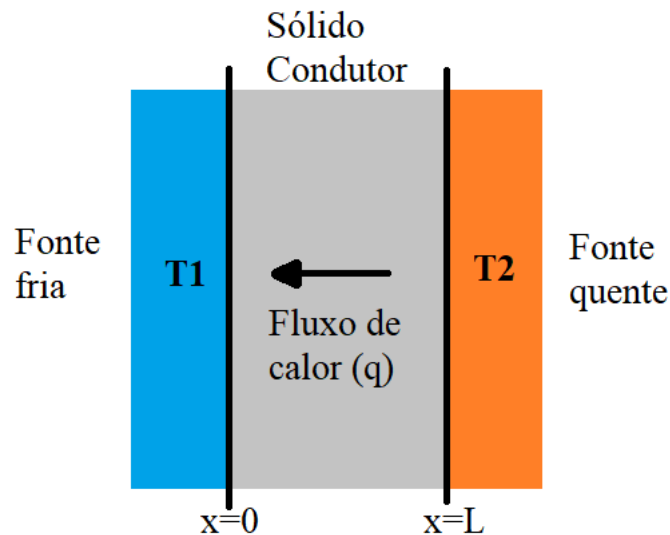


Figura 5 - Esquema de como se dá a condução de calor em um sólido

A transferência de calor entre dois pontos de um sólido é determinada pela diferença de temperatura entre os pontos e a condutividade térmica (k) desse material. Assim, considerando dois pontos com temperaturas T_1 e T_2 , sendo T_2 maior que T_1 , como mostrado na Figura 5, tem-se um gradiente de temperatura entre os dois lados do sólido e isso possibilita que haja fluxo de calor entre os dois pontos. A propagação do calor se dá, então, da fonte quente para a fonte fria, como indicado com o sentido da seta na Figura 5. Matematicamente, o fluxo de calor é expresso por:

$$\overrightarrow{J(r)} = -k\nabla T \quad (4)$$

A condutividade térmica é determinada tanto pela condução de calor por meio da rede cristalina do material através dos fônons quanto pela contribuição eletrônica. Sabe-se que os melhores condutores de calor são os metais, pois apresentam contribuição tanto da rede quanto dos elétrons livres presentes em seu interior [30] [31]. Os elétrons são capazes de conduzir calor da mesma forma que conduzem eletricidade. Já os fônons são menos eficientes nesse processo de condução e, por esse motivo, materiais cerâmicos e poliméricos apresentam, em geral, menor condutividade térmica, a exceção do diamante, que apresenta uma elevada condutividade térmica devido à sua estrutura cristalina perfeita [32]. Algumas condutividades térmicas para os três grupos de materiais estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3 - Diferentes materiais e suas respectivas condutividades térmicas. Retirado e modificado de [8] [33]

Material	Condutividade térmica (W.m⁻¹.K⁻¹)
Metais	
Cobre (Cu)	401
Ouro (Au)	317
Prata (Ag)	429
Alumínio (Al)	237
Cerâmicos e outros	
Sílica cristalina (quartzo)	3
Al₂O₃*	38-42
BeO	300
ZnO	60
BN	29-300
AlN	150-220
Diamante	2000
Grafeno	4115
Polímeros	
PEBD	0,33
PEAD	0,45 - 0,52
PVC	0,12 - 0,17
Epóxi	0,17 - 0,2

A condução térmica em cerâmicos é mais efetiva quando comparada aos materiais poliméricos, pois a estrutura dos materiais cerâmicos apresenta maior grau de cristalinidade. A estrutura ordenada da rede (estrutura cristalina) favorece a condução de calor uma vez que se tem menos espalhamento dos fônons ao longo da estrutura. Os

polímeros, por outro lado, são, em sua maioria, amorfos (sem uma estrutura cristalina). A ausência de uma estrutura ordenada no material faz com que os fônons sejam espalhados, diminuindo a eficiência da condução de calor. Existem materiais poliméricos que apresentam, em sua constituição, domínios cristalinos, como por exemplo UHMWPE (Polietileno de ultra alta massa molecular) com condutividade térmica alcançando até 104 W/mK a temperatura ambiente, um valor extremamente elevado para um material polimérico [34]. A presença de domínios cristalinos favorece a condução de calor nessas regiões, pois há menos espalhamento dos fônons pela rede. Considerando-se o material macroscopicamente, a condução térmica será mais eficiente nesse tipo de polímero, apesar de ainda ser menos eficiente quando comparada com materiais cerâmicos e metálicos em geral.

Sendo assim, pode-se pensar que o uso de metais seria a única solução para os recobrimentos do capilar, já que eles apresentam uma elevada condutividade térmica, dissipando calor da melhor forma possível. Entretanto, o uso de metais não se mostra vantajoso quando são empregados dezenas de kV nos extremos do capilar, pois há riscos de choque elétrico. Por esse motivo, o ideal seria usar recobrimentos que além de possuírem elevada condutividade térmica, sejam bons isolantes elétricos e apresentem elevada tensão de ruptura (rigidez dielétrica).

Tanto materiais cerâmicos como poliméricos são isolantes elétricos, pois não apresentam, em seu interior, elétrons livres capazes de realizar a condução elétrica. Entretanto, como mencionado acima, o empecilho está em encontrar materiais que apresentem condutividade térmica semelhante a dos metais. Devido aos avanços na área de materiais, é possível encontrar disponíveis no mercado cerâmicos de elevada condutividade térmica e que apresentam isolamento elétrico como o óxido de berílio ($k_{\text{BeO}} = 300 \text{ W/mK}$), nitreto de boro ($29 < k_{\text{BN}} < 300 \text{ W/mK}$) e nitreto de alumínio ($150 < k_{\text{AlN}} < 220 \text{ W/mK}$) [8]. Materiais poliméricos também podem ter sua condutividade térmica aumentada quando sua estrutura se torna mais cristalina, modificando-se a fabricação do polímero [35], ou então quando são feitos compósitos com esses materiais. Compósitos são materiais que apresentam propriedades distintas de suas propriedades originais após a incorporação de outros compostos em seu interior. No caso dos compósitos de polímeros, pode-se utilizar as cerâmicas de elevada condutividade térmica como “dopantes” para melhorar a condução de calor dentro do material [8].

3.2 Resinas Epóxi

As resinas epóxi foram comercializadas pela primeira vez em 1946 e tiveram grande aplicação como revestimento anticorrosivos e nas áreas estruturais como adesivos. Antes de ser um material comercializável, dezenas de pesquisadores fizeram tentativas para produzir um composto que fosse resistente à corrosão e pudesse ser facilmente moldado. Pierre Castan, em 1936, foi o primeiro a desenvolver a resina epóxi, com base em bisfenol A e epicloridrina. Apesar de cogitar o uso do material para a área odontológica, o produto não fez muito sucesso inicialmente. Entretanto, a empresa suíça CIBA se mostrou interessada nas patentes de fabricação do material, comprando-as para poderem produzir as resinas epóxi com fim comercial. Além de Castan, um americano, Sylvan Greenlee também fez pesquisas na mesma área, utilizando bisfenol A, epicloridrina e cadeias longas de ácidos graxos para gerar um composto que pudesse endurecer ao ar livre. O propósito dessas resinas era para realizar revestimentos em superfícies. Suas patentes foram publicadas em 1948 [36] [37].

O uso das resinas epóxi se tornou muito popular, pois essas resinas apresentam características como elevada resistência à corrosão e capacidade de aderir em diferentes superfícies. Assim, o seu uso foi bastante difundido e novas misturas foram testadas para desenvolver as resinas. As primeiras foram feitas a base de bisfenol A e epicloridrina, como Castan e Greenlee fizeram em seus laboratórios. Diferentes rotas de síntese foram testadas para que se chegasse a um polímero com elevada massa molecular. Essas primeiras resinas epóxi foram chamadas de resinas fenóxi [36].

Posteriormente foram inventadas, em meados de 1950, as resinas Novalac. O surgimento dessas novas resinas foi fundamental para eliminar a presença de compostos clorados dentro do material, uma vez que desejava-se utilizar essas resinas na área de eletrônicos [38]. Desde então, as resinas começaram a ser usadas cada vez mais em diferentes setores. A grande versatilidade dessas resinas está nas suas propriedades, apresentando boa resistência mecânica, além de resistência à corrosão, apresenta, também, boas propriedades térmicas e elétricas, sendo isolante nos dois casos. O uso como adesivos é muito empregado, pois essas resinas apresentam excelente adesão em diferentes tipos de superfície. Atualmente, o mercado de resinas é vasto e novos produtos são colocados comercializados com certa regularidade [39].

3.2.1 Características e Propriedades das Resinas Epóxi

As resinas epóxi são materiais termofixos, que podem suportar elevadas temperaturas (até 100 °C) sem sofrerem deformação. Elas apresentam em sua composição um grupo epóxi, destacado nos retângulos vermelho Figura 6. Esses grupos são altamente reativos e, ao ser adicionado um composto endurecedor, geralmente à base de aminas, esses grupos reagem, formando uma estrutura em rede, com ligações covalentes entre as cadeias. O grupo epóxi, ao final do processo é consumido como pode ser visto na Figura 7.

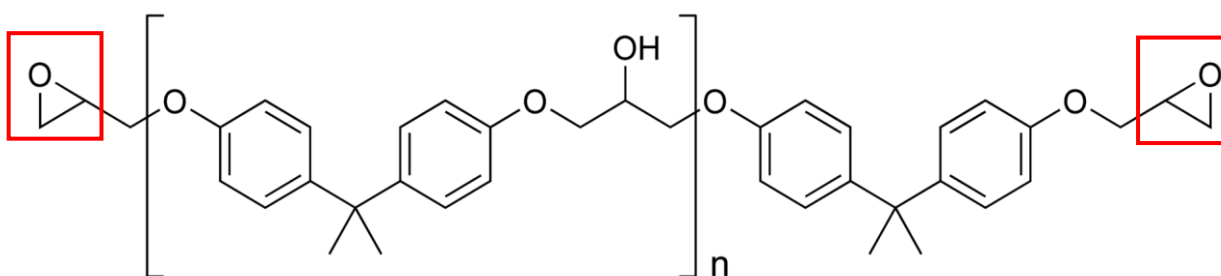


Figura 6 - Estrutura da resina epoxi de Diglicidil éter de Bisfenol A. O índice n denota o número de unidades repetidas do polímero.

Existem diferentes componentes que são utilizados como precursores para as resinas. O mais usado ainda é o Bisfenol A, juntamente com a epicloridrina. Outros processos utilizam Bisfenol F ou Fenois com formaldeído, este último originando as resinas Novalac. Além disso, diferentes tipos de endurecedor podem ser usados como, por exemplo, N,N-Dimetildipropilenotriamina e trietilenotetramina, mas eles devem reagir com os grupos epóxi da resina a fim de formar a estrutura em rede que confere as propriedades de elevada dureza ao material. Além disso, a presença de grupamentos -OH (hidroxila) faz com que o material tenha características adesivas [36].

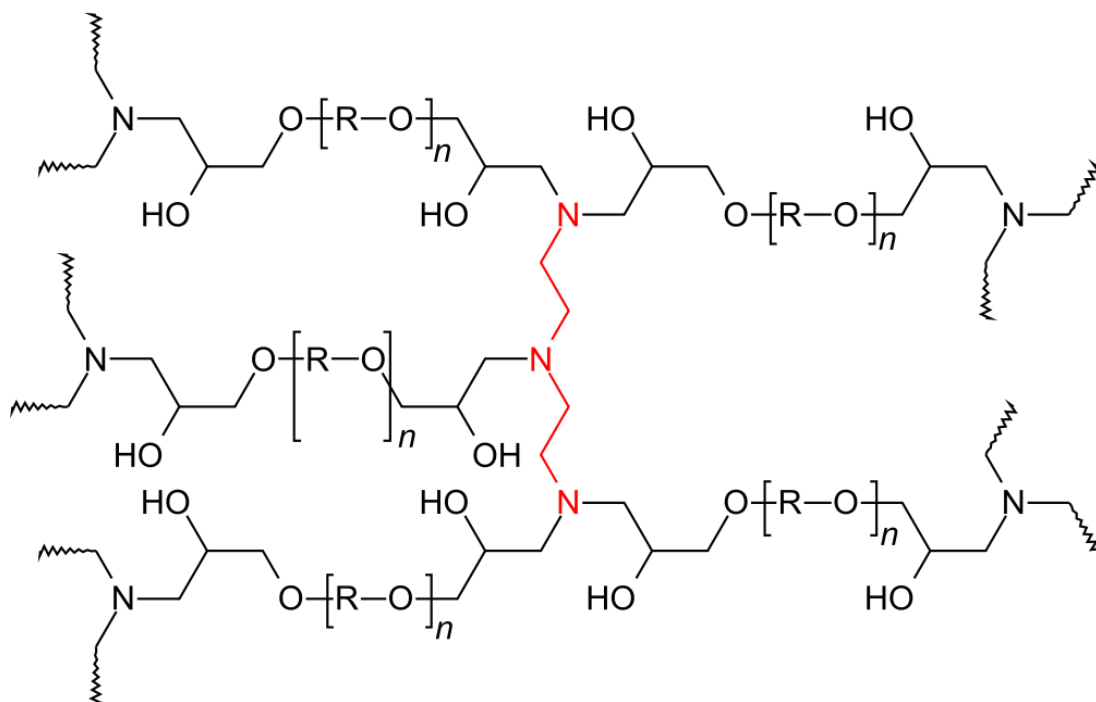


Figura 7 - Estrutura da cola (adesivo) epóxi curada. Pode-se ver o componente da resina em preto e em vermelho o componente endurecedor a base de amina. Os grupos epóxi desaparecem depois de reagirem com o endurecedor.

Ao endurecer, as resinas epóxi não formam fases cristalinas, sendo, portanto, amorfas com aspecto vítreo. Apresentam uma determinada temperatura de transição vítrea (T_g), que depende do tipo de cura inicial da resina. Resinas epóxi que curam em temperatura ambiente apresentam transições vítreas mais baixas quando comparadas com aquelas que curam em altas temperaturas. As temperaturas de transição vítrea podem abranger de 60 °C a 110 °C, dependendo do procedimento de cura utilizado. Além disso, essa T_g é diretamente influenciada pelo ambiente em que a resina está curando. Ambientes úmidos fazem com que água possa ser incorporada à resina, reduzindo a T_g e alterando outras propriedades. Elevados valores de T_g indicam que a resina apresenta uma elevada resistência térmica e propriedades de tração satisfatórias nessa faixa de temperatura. Além disso, é importante que se tenha noção do local de uso desta resina, pois, se a temperatura de uso for superior à T_g , o material deixa de apresentar o comportamento vítreo e passa a se comportar como uma borracha, o que não é desejado para esse tipo de resina [40].

As resinas epóxi, como já dito anteriormente, são polímeros termofixos. Assim como a maior parte dos polímeros termofixos, as resinas não suportam elevadas tensões antes de romperem. A diferença dessas resinas, quando comparadas com outros polímeros, é o fato de sofrerem fratura frágil (ou seja, não deformam significativamente quando submetidos à tração). Pequenas trincas que já existem dentro do material devido

aos processos de fabricação começam a se propagar, fazendo com que uma trinca maior se forme e por fim o material se rompe. O tipo de fratura que esses polímeros sofrem é o mesmo que ocorre em materiais cerâmicos. Além de sofrerem fraturas frágeis, as resinas são extremamente duras quando comparadas com outros polímeros [21].

Os polímeros são péssimos condutores de calor e de eletricidade. O mesmo ocorre com as resinas epóxi. Sabe-se, da literatura, que as resinas apresentam condutividade térmica entre 0,17 e 0,21 W.m⁻¹.K⁻¹ [8]. Esses valores podem variar de literatura para literatura, pois dependem da conformidade das amostras analisadas como orientação das cadeias, densidade, grau de cristalinidade e até mesmo do método empregado na análise [41]. Apesar disso, há concordância que esses valores são todos baixos e mostram que as resinas epóxi são bastante isolantes térmicas, sendo difícil usá-la em projetos que necessitem de uma boa dissipação de calor.

Entretanto, pesquisas para modificar as propriedades desses materiais têm sido feitas para aumentar e difundir o seu uso em diferentes setores. Aumentar a resistência mecânica com incorporação de fibras permite desenvolver estruturas que sejam leves, pois o material base seria um plástico, mas extremamente resistente [42]. Também é possível melhorar a condução de calor e de eletricidade ao incorporar materiais metálicos ou cerâmicos no interior da resina [43]. A adição de partículas de AlN e BN vêm sendo amplamente estudadas para melhorar a condução de calor em resinas epóxi [4] [10] [11] [44]. Ao incorporar esses diferentes compostos dentro da resina, tem-se a formação de compósitos.

3.2.2 Compósitos de Resina Epóxi

Os materiais compósitos são obtidos pela união de diferentes tipos de materiais (dois ou mais) como, por exemplo, polímeros e metais, para que um novo material possa ser obtido. Esse novo material apresenta propriedades distintas dos materiais que o compõem, podendo assim ser usado em diferentes aplicações. Além disso, os compósitos são, microscopicamente, não homogêneos, pois não há uma mistura dos componentes que o formam. Apesar disso, em certos casos, ele pode parecer homogêneo quando observado macroscopicamente [45].

Um tipo de compósito muito estudado é aquele obtido pela união de resina epóxi com partículas metálicas ou cerâmicas e fibras. As primeiras resinas feitas com fibras de carbono e fibras de vidro permitiram melhorar as propriedades mecânicas desses

materiais, tornando-os extremamente resistentes, mas ainda assim leves [46]. Essas resinas mecanicamente mais resistentes e leves são usadas para fabricar embarcações e até mesmo carrocerias de carro, uma vez que também são resistentes à corrosão.

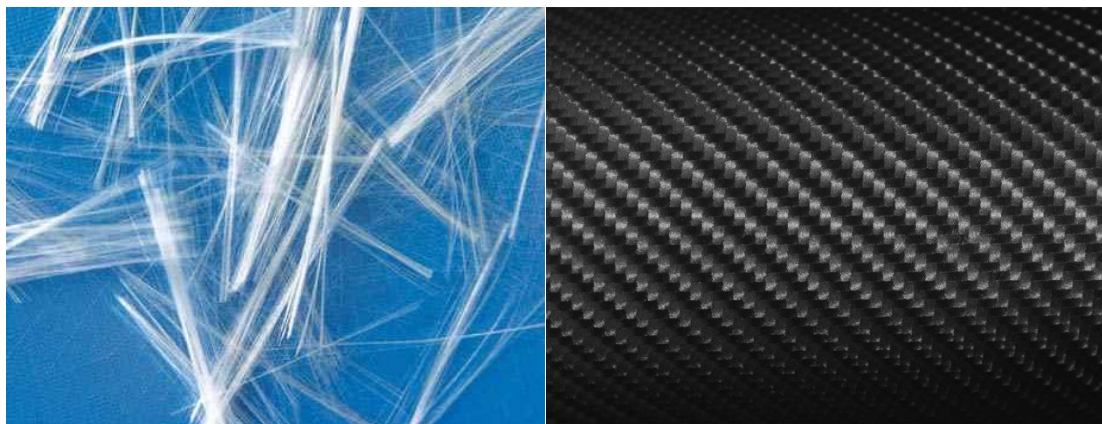


Figura 8 - Imagens de fibra de vidro (esquerda) e fibra de carbono (direita). Materiais muito usados para aumentar a resistência de resinas, sem aumentar o seu peso

Entretanto, além das mudanças nas propriedades mecânicas, outras propriedades foram sendo melhoradas para que as resinas pudessem abranger ainda mais áreas de empregabilidade. Assim, a adição de metais ou óxidos foram sendo testadas para que as resinas pudessem conduzir melhor o calor e eletricidade. A adição de metais, geralmente, micro e nanopartículas permite aumentar significativamente a condutividade térmica e elétrica das resinas. Já no caso dos óxidos, busca-se melhorar somente a condução de calor, mas mantendo a característica de isolante elétrica da resina. Isso para que o material pudesse ser usado na microeletrônica para unir componentes e, ao mesmo tempo, dissipar o calor formado dentro dos circuitos [47]. Nota-se uma melhora significativa na condução térmica. Dependendo do agregado e da quantidade, tem-se um aumento maior ou menor da condutividade térmica conforme está ilustrado na Tabela 4.

Tabela 4 - Alteração da condutividade térmica em resinas epóxi com adição de cargas condutoras. Retirado de [48]

Resina	Carga (% em massa)	Condutividade térmica (W/m.K)
Epóxi	50% Al	1,7 - 3,4
	25% Al ₂ O ₃	0,35 - 0,52
	50% Al ₂ O ₃	0,52 - 0,69
	75% Al ₂ O ₃	1,4 - 1,7
	30% Mica	0,24

	50% Mica	0,39
	Sílica	0,42 - 0,89
Epóxi (cresol-novalak)	70% BN	6,07 - 11,6

Como mostrado na Tabela 3, o alumínio (Al) e o nitreto de boro (BN) apresentam elevadas condutividades térmicas (237 W/mK e 300 W/mK, respectivamente), sendo possível aumentar consideravelmente o valor da condutividade das resinas. Lembrando que o valor da condutividade térmica das resinas epóxi pode variar de 0,17 a 0,21 W/mK. A adição das cargas e a formação dos compósitos mostra que há um aumento de aproximadamente 15 vezes na condutividade térmica para a adição de alumínio e de mais de 50 vezes na adição de nitreto de boro [48]. Em diferentes artigos, reunidos na Tabela 5, estão indicados alguns estudos voltados para investigar a melhora na condutividade térmica (k) conforme o tipo e a quantidade de carga adicionada, principalmente com o uso de nitreto de alumínio (AlN) e nitreto de boro (BN).

Tabela 5 - Comparações de diferentes resultados obtidos para a condutividade térmica no desenvolvimento de compósitos com matriz de resina epóxi

Autor/ Método análise para k/ Ano public.	Carga (% em massa)	Tamanho partícula	Condutividade térmica (W/mK)
Eun-Sung Lee <i>et al</i> [10] Método do disco quente (<i>Hot disk</i>) 2008	57% AlN	5,88 μm	3,39
Yunshgen e Chung [11] Obtenção de dados adjacentes da difusividade térmica, calor específico e densidade para calcular k 2012	57% BN – sem silano 57% BN - com silano	5 – 11 μm	5,27 10,31
	60% AlN – sem silano 60% AlN – com silano	7 μm	6,99 10,98
Junwei Gu <i>et al</i> [44] Método do disco quente (<i>Hot Disk AB Sweden</i>) 2012	30% BN – com KH550 60% BN – com KH550	0,6 – 1,12 μm	~0,4 1,052

Yuan-Xiang Fu et al [9] Método do disco quente <i>(Hot disk TPS – 2500)</i> Todas as cargas foram submetidas a funcionalização com KH550 2014	~ 35% ZnO 66,3% ZnO	0,5 – 1 μm	~ 0,4 0,81
	~ 15% BN 35,5% BN	400 nm	~ 0,2 0,59
	~ 37% Al_2O_3 67% Al_2O_3	20 – 40 μm	~ 0,25 0,57
	~30% Pó de grafite 44,3% Pó de grafite	70 – 100 μm	~ 0,7 1,68
	~ 37% Al 69,69% Al	20 μm	~ 0,3 1,11
	~37% Cu 68,5% Cu	-	0,35 0,74
	~35% Ag	1 μm	~ 0,3
	29,41% Diamante	40 μm	0,35

Analisando os dados da Tabela 5, é possível notar que a adição de uma maior quantidade de carga implica num aumento da condutividade térmica do material. Isso ocorre, pois, uma maior quantidade de carga aumenta a chance de formação de caminhos para propagação do calor dentro da matriz de resina epóxi. Além disso, outro fator que implica nos resultados de condutividade térmica são o tamanho e o formato da partícula que está sendo agregada. Partículas muito pequenas ou muito grandes, podem aumentar a resistência térmica e a possibilidade de dispersão dos fônons, diminuindo a condução térmica [49]. Em relação ao formato, partículas alongadas ou em forma de folhas aumentam a possibilidade de formações de caminhos para a condução de calor do que partículas com formato esférico, sendo assim mais favoráveis para essa aplicação [50].

O estudo de compósitos de resina epóxi com cargas condutoras já vem sendo amplamente avaliados, como mostrado na Tabela 5, mas novas cargas e diferentes resinas podem ser testadas para verificar alterações na condução de calor. Além disso, a funcionalização das cargas com diferentes compostos, como o KH550, permite verificar se há melhora na agregação da carga na matriz de resina e assim observar se há aumento na condutividade térmica [44].

A incorporação de cargas cerâmicas nas resinas epóxi melhora a condução de calor do material, como pode-se observar nos estudos elencados na Tabela 5. Isso permite

que a resina seja usada como recobrimento em locais em que é preciso dissipar o calor de forma mais eficiente. Um desses locais, como já mencionado no início desse trabalho, é na área de eletroforese capilar. Devido aos intensos campos elétricos aplicados e a geração de calor por efeito Joule, é preciso que o sistema dissipe calor para assim evitar perda de resolução nas análises de diferentes compostos, principalmente proteínas, como será explicado na próxima seção [13].

3.3 Eletroforese Capilar

A técnica de eletroforese foi inventada em 1937 por Tiselius quando ele desejava separar amostras proteicas misturadas em tampões que, inseridas em um tubo (não capilar), eram expostas a um intenso campo elétrico. Entretanto, não houve sucesso em separar essas moléculas de proteínas dessa maneira devido a problemas de convecção térmica. Uma solução encontrada foi colocar as amostras em géis de agarose e então aplicar novamente um campo elétrico. Dessa maneira, foi possível obter resultados satisfatórios para a separação. Entretanto, os géis, com o uso prolongado, começam a se deteriorar e, assim, comprometem as separações. A partir disso, novas adaptações foram sendo feitas para melhorar o sistema e dispensar o uso de gel. Depois de muitos estudos e tentativas, em 1980, James W. Jorgenson conseguiu desenvolver um novo sistema em que a amostra era injetada na extremidade de um tubo capilar e separada após a aplicação de uma diferença de potencial entre as extremidades do microtubo. Essa separação, diferentemente das anteriores, não necessitava de um gel para evitar a convecção térmica. Por serem usados microtubos de diâmetros internos muito pequenos (75 μm), era possível correr a amostra usando uma solução tampão somente (sem o gel). Além disso, Jorgenson descreveu toda a teoria por trás da técnica, que contém informações sobre a resolução do sistema e o número de pratos teóricos possíveis de serem obtidos conforme as configurações do sistema desenvolvido [14].

Atualmente, existem diversos modelos comerciais à disposição para os laboratórios de separação analítica. Esses modelos, de forma simplificada, consistem em um tubo capilar de sílica fundida (ou quartzo amorfo) de aproximadamente 50 cm de comprimento e 50 μm de diâmetro interno. Conforme indicado no esquema da Figura 9, existem dois reservatórios: uma para injeção e outra para a saída da amostra. Injeta-se a amostra num dos reservatórios e então aplica-se uma diferença de potencial elétrico de algumas dezenas de kV entre as duas extremidades do capilar. O campo elétrico gerado promove a migração das moléculas em direção aos eletrodos, conforme a carga das

mesmas. As moléculas com carga positiva migram em direção ao eletrodo negativo, já as com carga negativa migram em direção ao eletrodo positivo [12].

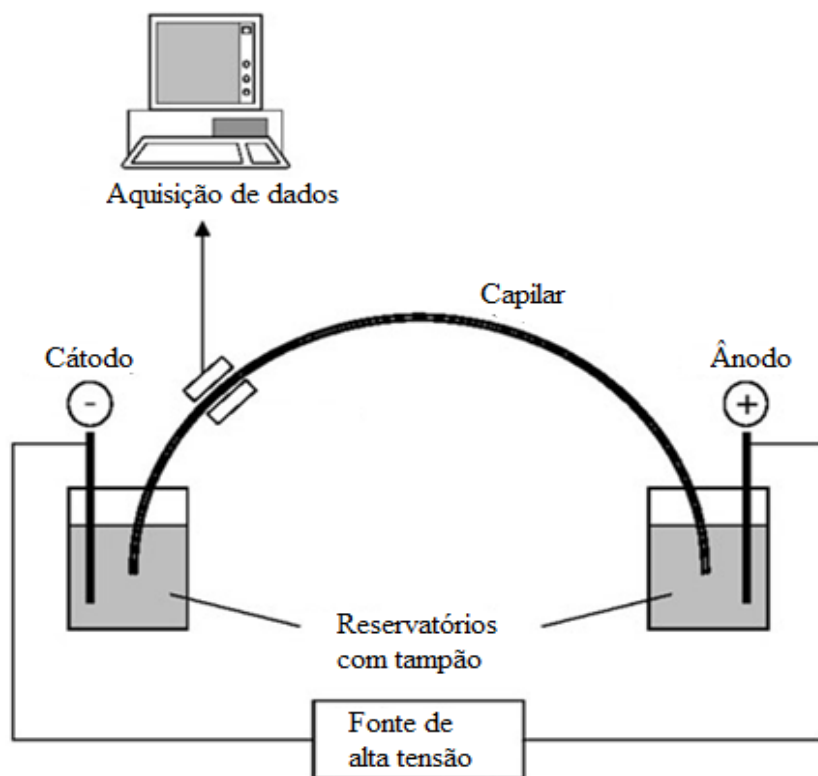


Figura 9 - Esquemático de um sistema convencional de Eletroforese Capilar disponível no mercado

Além da carga, o tamanho da molécula influencia na velocidade com que ela se move na solução aquosa. Moléculas maiores tendem a demorar mais para chegar ao extremo do eletrodo. Sendo assim, devido às diferentes taxas de migração dessas moléculas, é possível separá-las e detectá-las individualmente. Também é possível modificar os ambientes químicos para as moléculas e assim melhorar a separação, como no caso das amostras de moléculas quirais.

3.3.1 Velocidade de migração e mobilidade eletroforética

Como dito anteriormente, a separação das moléculas dentro do tubo capilar está condicionada à carga da molécula, ao seu tamanho (coeficiente de fricção) e ao campo elétrico aplicado entre os reservatórios [14]. A velocidade de migração da amostra dentro do capilar será uma associação desses fatores, como mostrado na equação abaixo.

$$v = \mu_e E \quad (5)$$

A carga e o tamanho da molécula, além do seu coeficiente de fricção fornecem o que se chama de mobilidade eletroforética (μ_e), que é específica para cada

analito (amostra). Relacionando, então, o campo elétrico (E), tem-se a velocidade eletrofórica (v). É possível, através da Força de Fricção (equação (6)) descrita pela Lei de Stockes determinar a mobilidade eletroforética do analito. Considera-se, para isso, que o analito tem uma forma esférica (aproximação física), portanto um raio (r), apresenta uma velocidade (v) e se encontra em uma solução de viscosidade (η). Posteriormente relaciona-se a Força Elétrica (equação (7)) que está sendo aplicada sobre o íon em um dado momento da medida experimental [14].

$$F_F = -6\pi\eta rv \quad (6)$$

$$F_E = qE \quad (7)$$

Igualando essas duas forças e, substituindo-se a velocidade pela equação (5), obtém-se, isolando o termo desejado, a mobilidade eletroforética que é dada por:

$$\mu_e = \frac{q}{6\pi\eta r} \quad (8)$$

Essa mobilidade eletroforética é uma aproximação, que relaciona a carga do íon, seu raio e a viscosidade do meio em que se encontra, sendo muito útil para uma avaliação inicial do comportamento do analito dentro do sistema de medida.

3.3.2 Número de pratos teóricos e Resolução

O número de pratos teóricos é um conceito da teoria de separações em torres de destilação e utilizado para quantificar a performance de um sistema de separação. Esse número é dado pela razão entre o comprimento efetivo do capilar ao quadrado e a variância dos picos coletados pelo sistema de aquisição de dados. O comprimento efetivo é caracterizado pelo comprimento que o analito percorre no capilar, antes de ter detectado [14]. Chama-se o comprimento total do capilar de L e o comprimento efetivo de l . Sendo assim, o número de pratos teóricos é dado por:

$$N = \left(\frac{l}{\sigma}\right)^2 \quad (9)$$

O desvio padrão observado nos picos pode ser relacionado com a difusão molecular que os analitos sofrem dentro do capilar. Tem-se, portanto, que o desvio padrão é proporcional à constante de difusão (D) do analito e ao tempo de migração (t) do mesmo dentro do tubo capilar. Além disso, o tempo de migração do analito é determinado pelo comprimento do capilar, pela diferença de potencial (V) entre as extremidades e pela mobilidade aparente do soluto (μ_a). Essa mobilidade aparente relaciona-se com a

mobilidade eletroforética do analito [14]. Realizando as devidas substituições, obtém-se que a variância (desvio padrão ao quadrado) é dada pela equação abaixo.

$$\sigma^2 = 2Dt = \frac{2DlL}{\mu_a V} = \frac{2Dl}{\mu_a E} \quad (10)$$

Já a resolução entre dois picos é determinada pela diferença entre os tempos de retenção desses picos, ou seja, os diferentes tempos de migração, dividido pelo desvio padrão médio dos dois picos.

$$R = \frac{t_2 - t_1}{4\sigma} \quad (11)$$

Realizando as substituições das equações 9 e 10 em 11, obtemos que a resolução final do sistema é diretamente dependente do número de pratos teóricos, que por sua vez, depende do campo elétrico aplicado sobre o sistema. Sendo assim, fica evidente que melhorias na resolução podem ser obtidas mediante a aplicação de campos elétricos mais intensos.

$$R = \frac{1}{4} N^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\Delta\mu_a}{\mu_a} \right) \quad (12)$$

3.3.3 Efeito Joule e alargamento dos picos

O Efeito Joule está diretamente relacionado com a aplicação de campos elétricos intensos. Ao aplicar uma alta tensão no sistema de eletroforese, tem-se a geração de uma corrente iônica, gerada pela presença de íons dentro da solução tampão que preenche o capilar. Esse aquecimento gera gradientes de temperatura dentro do sistema que provocam o alargamento dos picos, uma vez que ocorre alteração tanto na viscosidade do líquido quanto na velocidade de migração das moléculas [13]. Sendo assim, um dos limites enfrentados pela técnica está na aplicação de elevados campos elétricos que, por um lado, podem melhorar a resolução, mas por outro lado causam superaquecimento da solução e o alargamento dos picos.

O alargamento dos picos compromete a medida, pois pode ocorrer sobreposição das informações, já que os analitos, antes separados, voltam a se misturar (ou nem se separaram em um momento inicial). Se o gradiente de temperatura for muito elevado, maior será a dispersão e, portanto, mais largo ficará o pico. De forma simplificada, pode-se entender esse processo analisando a Figura 10.

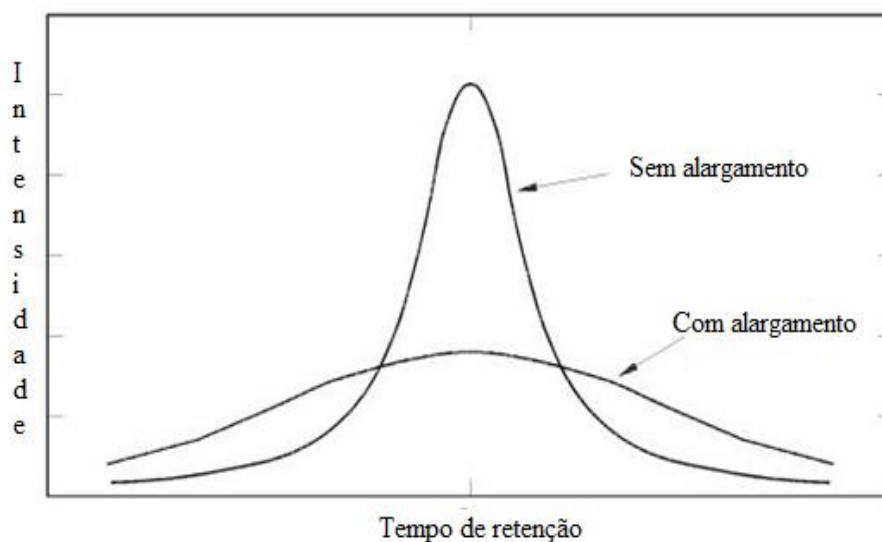


Figura 10 - Esquemático de alargamento de pico.

Existem diferentes maneiras de se melhorar as trocas de calor com sistemas mais eficientes de refrigeração. São utilizados sistemas de circulação fechada de água, com reservatórios de troca de calor. Também se tem sistemas com circulação forçada de ar, que são mais simples e empregados na maior parte dos sistemas de eletroforese comerciais disponíveis, porém a troca é menos eficiente. Somado a isso, o quartzo, material do qual os capilares são fabricados e o revestimento de poliimida têm condutividades térmicas baixas ($1,5 \text{ W/mK}$ para o quartzo amorfo e $0,15 \text{ W/mK}$ para o poliimida) e a área superficial de troca é muito pequena, devido às diminutas dimensões do tubo capilar. Esses fatores dificultam a transferência de calor, podendo levar a um aumento da temperatura do tampão e consequente alargamento das bandas de análise como está mostrado nos eletroferogramas [15].

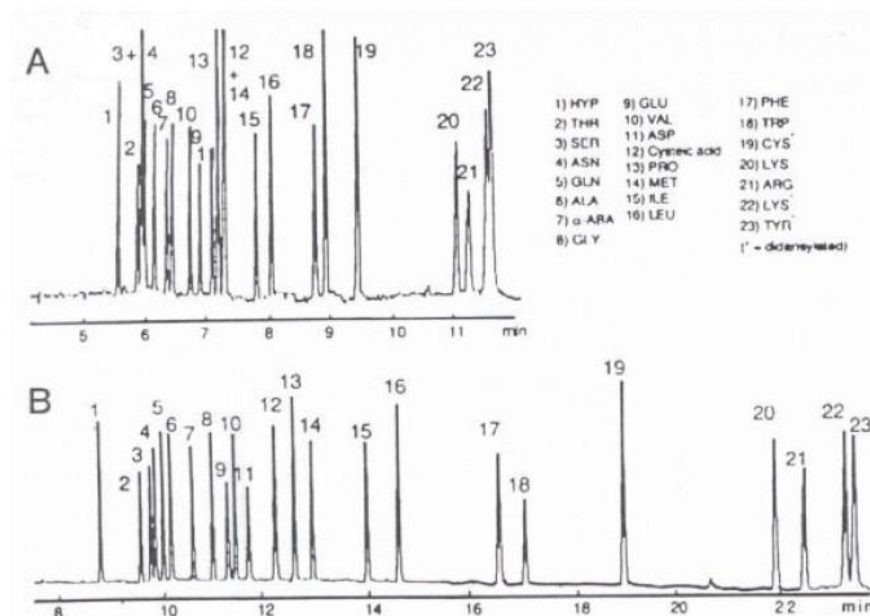


Figura 11 - Eletroferograma no qual estão separados os diferentes aminoácidos em tampões com temperaturas de 20 °C (Imagem A) e 10 °C (Imagem B), mostrando a melhora de resolução quando diminui-se a temperatura do tampão. Retirado de [51]

Na Figura 11 – A está mostrado um eletroferograma obtido com solução tampão à 20 °C. Já na Figura 11 – B está a mesma análise, mas com um tampão em temperatura de 10 °C. O resfriamento de apenas 10 °C melhora significativamente a separação dos picos presentes na amostra de proteínas analisada. Temos uma menor sobreposição de informações, por esse motivo, melhorar a dissipação de calor no sistema é uma forma de obter mais resolução e melhorar a separação dos picos, principalmente em análises com diversos analitos como é o caso do eletroferograma mostrado na Figura 11 em que se separou 23 proteínas [15] [51].

3.3.4 Soluções para melhorar a dissipação de calor

Como brevemente elucidado nos itens anteriores, a técnica de Eletroforese Capilar apresenta limitações na intensidade do campo elétrico que pode ser aplicado. Diferentes estudos tentam melhorar a questão de transferência de calor entre o tampão e o fluido refrigerante. Fabricar o tubo capilar em material com alta condutividade térmica, como alguns materiais cerâmicos, seria uma solução muito interessante para melhorar a questão do controle de temperatura. Porém, desenvolver tubos capilares com esses materiais cerâmicos não é simples. Além disso, a maior parte desses materiais não forneceria um tubo transparente, essencial para a eletroforese capilar, pois é preciso

acoplar um detector ótico ao sistema, sendo necessária a presença de uma janela de detecção. Sendo assim, seria possível realizar o recobrimento de uma seção dos tubos capilares com esses materiais de alta condutividade térmica, deixando uma janela de detecção do final do capilar. Estudos mostraram que o recobrimento de tubos capilares com materiais de alta condutividade térmica seriam uma forma de melhorar a transferência de calor entre o tampão e o fluido refrigerante [15]. Na Tabela 6, estão mostrados os resultados da simulação com o recobrimento de um capilar com 2 e 3 mm de pasta térmica (condutividade térmica de 2 W/mK). Nota-se que há uma redução significativa na temperatura da solução dentro do capilar, como é possível observar comparando os resultados com e sem recobrimento mostrados na tabela. Conforme a potência dissipada dentro do capilar, devido ao efeito Joule, aumenta, aumenta também a temperatura da solução. Apesar de ser levado em conta um sistema de resfriamento, ele não é eficaz quando a potência dissipada dentro do capilar chega a 1 W. Assim, com a associação de um recobrimento de 2 mm, já se nota uma diminuição drástica na temperatura (como pode ser visto na 5ª linha, em que a temperatura da solução cai de 100°C para 29°C).

Tabela 6 - Variação na temperatura da solução tampão conforme espessura de recobrimento colocado sobre o capilar, calor dissipado pela solução e velocidade de ar usada para refrigeração. Retirado de [15]

		Temperatura na solução (°C)	Temperatura na solução (°C)	Temperatura na solução (°C)
Potência dissipada (W)	Velocidade (m/s)	Sem recobrimento	2 mm recobrimento	3 mm recobrimento
0,25	0,25	36,56	18,57	17,81
0,25	0,5	30,26	17,81	17,16
0,5	0,25	58,15	22,15	20,63
0,5	0,5	45,54	20,63	19,33
1	0,25	101,33	29,3	26,26
1	0,5	76,11	26,26	23,67

A elevação da temperatura dentro da solução tampão, como já explicado anteriormente, leva à alteração da viscosidade do líquido, além da possibilidade de

formação de novas fases (surgimento de bolhas quando a temperatura passa dos 100 °C) [15]. Também pode ocorrer alteração no pH e na condutividade do tampão (diminuição do pH e aumento da condutividade), além de alterações na velocidade de migração do analito uma vez que no centro do capilar a viscosidade diminui, aumentando a velocidade de migração nessa parte, enquanto que na parede essa velocidade é menor (maior viscosidade, pois a temperatura é menor) [52] [53] [54]. A elevação de temperatura pode levar a desnaturação dos compostos analisados, como por exemplo proteínas. Tudo isso, compromete a análise da amostra, levando a problemas de resolução e identificação dos analitos. Portanto, o recobrimento dos capilares com material que possui elevada condutividade térmica e baixa condutividade elétrica melhoraria os resultados em eletromigração.

Existem diferentes materiais que poderiam ser cotados para esse fim de recobrimento. A opção de óxidos com alta condutividade térmica é vasta, sendo, por esse motivo, escolhidos para este trabalho. Utilizar materiais cerâmicos diretamente para recobrir os capilares seria uma solução interessante, uma vez que eles apresentam uma excelente condutividade térmica. Entretanto, a dificuldade de se revestir eficientemente o capilar com comprimento de 50 cm dificultada, além de se tornar caro realizar um recobrimento de alguns milímetros de espessura (espessura ideal calculada teoricamente para pasta térmica) [15]. Assim, as resinas epóxi modificadas são uma excelente opção para recobrir os capilares, pois elas podem ser inseridas em moldes e a resina pode ser despejada dentro destes. O tempo de cura pode variar, mas ela pode ser feita em temperatura ambiente, o que em materiais cerâmicos não ocorre. Tentativas com recobrimento de óxido de alumínio foram feitas, entretanto, a dificuldade em se recobrir (problema na moldagem) e o custo elevado para que se fizesse o trabalho fora da UFRGS (feitos em parceria com a empresa Jomon - Cerâmicas Avançadas) fez com que a ideia inicial do projeto de mestrado fosse substituída pelas resinas epóxi com cargas de CaCO_3 , SiC , Al_2O_3 , BN , AlN , $\text{H}_4\text{O}_4\text{Si}$, pó de diamante. Na Figura 12 – A, está mostrada a tentativa de recobrimento do capilar com alumina. Para que se revestisse o capilar, ele foi colocado dentro de um molde cilíndrico e esse molde preenchido com uma pasta de Al_2O_3 . O sistema foi posteriormente colocado em forno para que a pasta endurecesse. Como a temperatura do forno pode chegar a mais de 1200°C, o capilar se fundiu com a alumina (a temperatura de fusão do quartzo é de 1200°C), sendo possível ver somente o furo deixado no material cerâmico Figura 12 – B.



Figura 12 - Capilares recobertos com óxido de alumínio processado pela empresa Jomon (A);
visão em corte do capilar recoberto (B)

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais utilizados

Para o desenvolvimento desse projeto foram utilizados os materiais listados nas Tabela 7 e Tabela 8, mostradas abaixo, com as suas devidas propriedades de interesse.

Tabela 7 - Características da resina epóxi usada como matriz para os compósitos

Matriz	Fabricante	Densidade a 25°C (g/cm ³)	Condutividade térmica (W/mK)
Resina Epóxi (cura 24h)	TekBond	Componente A: 1,15 a 1,25 Componente B: 0,95	0,17 – 0,20

A seleção dos pós para esse projeto foi feita através da consulta da Tabela 3. Foram selecionados os que apresentam elevada condutividade térmica, baixa condutividade elétrica e não tóxicos quando na forma de pós (por isso o BeO foi excluído). Durante a realização do projeto foi comprado também pó de diamante, pois o diamante apresenta uma elevada condutividade térmica, o que pode melhorar as características da resina de forma significativa. As propriedades de interesse foram todas colocadas em uma tabela

Tabela 8 - Características das cargas utilizadas para a fabricação dos compósitos. ^a Retirado de <https://www accuratus.com/materials.html>; ^b Retirado de <https://www.azom.com/materials.aspx>

Propriedades	AlN	BN	CaCO ₃	Al ₂ O ₃	SiC	H ₄ O ₄ Si	Diamante
Condutividade térmica (W/m.K)	150 – 220	29 – 300	5,5	38 – 42	85	0,55	2000
Rigidez dielétrica (kV/cm)	170 ^a	650 – 950 ^a	-	146 – 169 ^a	Semicondutor ^a	-	10 ^a

Dureza (MPa)	9975 – 12600 ^b	400 kg.mm ^{-1 b}	-	550 - 22050 ^b	600 - 3800 ^b	-	42000 – 49000 ^b
Massa molecular (m)	40,98	24,82	100,08	101,96	40,11	96,11	12,01
Densidade (g/cm³)	3,26	2,3	2,71	3,95	3,21	1,8	3,51
Tamanho da partícula	10 µm	1 µm	≤ 50 µm	< 60 µm	~10 µm (1000 mesh)	20 µm	~1 µm (14000 mesh)
Quantidade disponível	50 g	30 g	40 g	60 g	100 g	25 g	5 g

Os pós de AlN, BN, CaCO₃ e H₄O₄Si foram obtidos da empresa Sigma, já o pó de diamante (para polimento) foi obtido na empresa Lasco Diamond Products. Os pós de SiC e Al₂O₃ são pós comerciais de polimento.

Antes de serem incorporados à resina, os pós foram submetidos a secagem para que toda a água que pudesse estar adsorvida fosse eliminada. Os pós foram colocados em vidros de relógio e submetidos à secagem em estufa a 60 °C até que a massa ficasse constante (os pós foram inicialmente pesados e após 24h o procedimento era repetido até que a massa ficasse constante). Uma vez secos, uma fração dos pós foi separada para que pudesse ser funcionalizado com (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES). O uso desse composto permite melhorar a agregação do pó com a resina, pois ele produz grupamentos aminas primárias ligadas covalentemente às partículas de pó. No final o grupo epóxi das resinas reage com estas aminas [44] [55]. Sob o ponto de vista teórico, isto melhora a propagação dos fônons da matriz polimérica para as partículas e o contrário. Assim, deseja-se verificar se há melhora na condução de calor em todos os compósitos quando houve funcionalização.

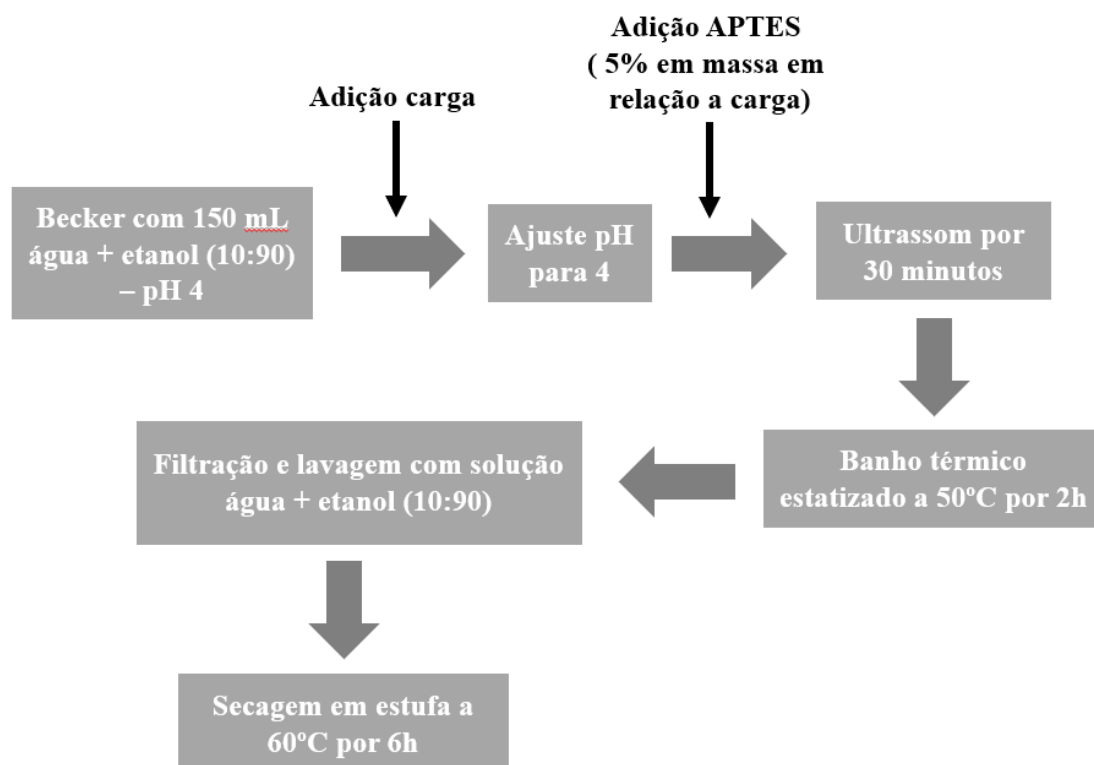


Figura 13 - Etapas para a funcionalização das cargas. O pH foi ajustado com ácido acético glacial para se manter sempre no valor ótimo de 3,5 a 5,5

Após seco, o pó funcionalizado foi devidamente acondicionado em potes e identificado para que não houvesse confusão. Todos os pós funcionalizados (indicados por F) e não funcionalizados (indicados por NF) foram colocados em um dessecador para que se mantivessem fora da umidade do ar.

Para que a funcionalização pudesse ser confirmada, os pós foram submetidos à análise de espectroscopia por FTIR (realizadas com parceria do LaPol - Laboratório de Materiais Poliméricos do Dpto. de Engenharia de Materiais - UFRGS). A partir da identificação dos modos vibracionais dos grupos funcionais hidroxila e silano, foi possível confirmar se o pó estava devidamente funcionalizado. Na Figura 14 estão os espectros do nitreto de boro funcionalizado (BN F) e não funcionalizado (BN NF). Nota-se a presença do grupo funcional –OH no pico de 3420 cm⁻¹, grupo Si-O-Si em 820 cm⁻¹. Em 1350 cm⁻¹ está indicada a presença da ligação de C-N. O aumento do número de ligações de carbono ao nitrogênio pode ser devido à presença de etanol usada na etapa de funcionalização.

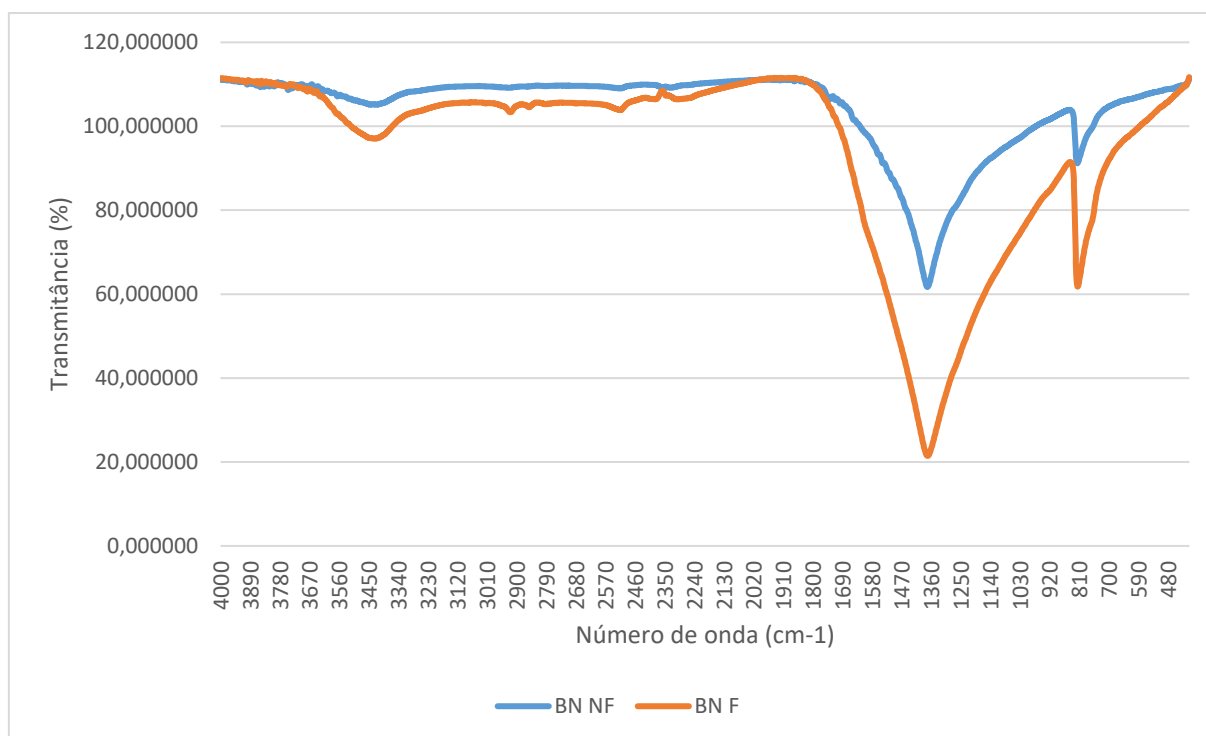


Figura 14 - Resultado da análise de FTIR do pó de BN

Somente o diamante e o carbonato de cálcio não foram funcionalizados, o primeiro por haver pouco material disponível, o segundo por dissolver na solução de álcool e água, assim, eles não foram submetidos à análise com FTIR.

4.2 Sistema resina epóxi-pós

Os compósitos foram fabricados pesando-se os componentes A e B, para que se tivesse a mesma quantidade (em volume) dos dois. Assim, selecionou-se uma massa de “x” para o componente A e, a partir desse valor, colocou-se “0,8x” para o componente B, conforme as especificações do fabricante. A proporção de carga adicionada foi sendo variada para que se pudesse verificar a influência da quantidade de agregado na modificação das propriedades. Assim, foram feitas amostras com quantidades de carga que variaram, em massa, de 10% a 80% (com incrementos de 10 %) em relação à quantidade de total de resina (soma do componente A com o componente B). Para cada lote foram feitas triplicatas (com exceção do diamante, para qual foram feitas somente duplicatas, uma vez que só haviam 5g para uso). Assim, um total de 148 amostras foi obtido ao final do processo.

Tabela 9 -Porcentagens, em massa, de carga agregada na resina epóxi por lote

Carga	Lote A	Lote B	Lote C	Lote D	Lote E
AlN	10%	20%	40%	60%	80%
BN	10%	20%	30%	-	-
CaCO₃	10%	20%	40%	60%	80%
Al₂O₃	10%	20%	40%	60%	80%
SiC	10%	20%	40%	60%	80%
H₄O₄Si	10%	20%	30%	-	-
Diamante	15%	30%	-	-	-

As misturas foram feitas pesando-se o componente A da resina (mA), colocado em um vidro de relógio previamente limpo com etanol. Após adicionou-se 80% em massa do componente B (mB). Considerando a massa total dos dois componentes (mA + mB), foi incorporada uma massa de carga que variava conforme porcentagem informada na Tabela 9. A mistura dos três componentes foi feita manualmente até estar visualmente homogênea (aproximadamente 2 a 3 minutos de mistura). Uma parte foi retirada para análise de viscosidade e o restante foi colocado em moldes circulares com 2,54 cm de diâmetro e 0,6 cm de espessura. Para que a presença de bolhas fosse diminuída, os moldes foram colocados dentro de uma câmara de vácuo para retirar as bolhas que poderiam estar presentes. As amostras ficaram 60 minutos dentro da câmara, pois esse é o tempo para a cura inicial da resina. Após esse tempo, as amostras foram retiradas e deixadas, em temperatura ambiente até completarem 24h de cura, sem serem prensadas. Por fim, os compósitos foram desmoldados e colocados por mais 24h em estufa a 40 °C para que ficassem bem curados.

Uma vez prontas, as amostras, foram submetidas à caracterização para que se pudessem avaliar as suas propriedades. Um total de 148 amostras foram feitas e levadas para as técnicas de análise abaixo descritas, com exceção da análise de viscosidade, que foi realizada antes da cura do compósito.

4.3 Medidas de Viscosidade

A viscosidade determina a resistência de escoamento de determinado fluido. Essa propriedade é avaliada por meio de viscosímetros, como os viscosímetros Brookfield. Um desses viscosímetros foi cedido pelo LaPol para que as análises de viscosidade pudessem ser feitas.

O modo de operação consiste em colocar uma determinada quantidade (alguns mL) de amostra em um recipiente. Após, esse recipiente é encaixado no suporte no qual se encontra um *spindle* (semelhante a um disco). O *spindle* mergulha no fluido e então irá se mover com uma velocidade constante e uniforme. O viscosímetro determina a força que o *spindle* faz para se deslocar por esse fluido, conferindo assim o resultado da viscosidade do líquido/fluido [56]. Existem diferentes tipos de *spindle's* que podem ser colocados, conforme a viscosidade do fluido. Fluidos mais viscosos usam o de maior valor, como CPA-51Z e CPA-52Z. No caso do projeto, foi selecionado o *spindle* CPA-52Z, pois ele possuía um range maior de medidas (0 até 92K cP) para o modelo do viscosímetro usado [57].

Outro aspecto importante das medidas de viscosidade é manter a temperatura do fluido constante, pois mudanças de temperatura afetam a viscosidade. Assim, o copo no qual a amostra é colocada pode ser conectado a mangueiras de refrigeração ou aquecimento que permitem manter a temperatura do ambiente constante e controlada. No caso das análises de viscosidade para esse projeto, as medidas foram mantidas a 25°C. As viscosidades das amostras foram medidas assim que se realizou a mistura dos dois componentes da resina e da carga agregada. Como o tempo inicial de cura da cola (ou adesivo) é de 60 minutos, todas as análises foram realizadas com a mistura em menos de 5 minutos. O tempo de análise foi de menos de 10 segundos. A análise foi realizada somente uma vez, sem repetições e sem avaliação temporal do endurecimento.

4.4 Medidas de densidade

A densidade é definida como a razão entre a massa e o volume de um corpo. É uma propriedade específica de cada material, sendo possível utilizá-la para identificar substâncias. Matematicamente a densidade é obtida pela equação abaixo na qual d

corresponde à densidade, m à massa do corpo em kg e V ao volume em m^3 (unidades do Sistema Internacional de medidas - SI), mas ela é geralmente expressa em g/cm^3 .

$$d = \frac{m}{V} \quad (13)$$

Uma maior densidade indica que há mais massa por volume no corpo analisado. Além disso, a densidade é uma característica importante para avaliar se um sólido irá flutuar ou afundar quando colocado em algum líquido ou se ocorre miscibilidade entre líquidos e gases quando colocados juntos, por exemplo. Como mostrado na Figura 15, líquidos de diferentes densidades foram colocados em um recipiente (os líquidos foram tingidos para que as diferentes fases pudessem ser vistas). Conforme a densidade, ocorre a divisão nas diferentes fases, os líquidos mais densos ficam na parte de baixo e os menos densos na parte superior do recipiente. No caso do experimento mostrado na imagem, o líquido mais denso usado foi o mel, ficando na parte inferior e o menos denso óleo de lâmpada, na primeira camada em vermelho [58].



Figura 15 - Copo com soluções de diferentes densidades, formando um gradiente de densidade.
Retirado de [58]

Existem experiências que podem ser realizadas com esses recipientes que apresentam um gradiente de densidade. Pode-se adicionar diferentes objetos no recipiente para inferir a densidade do material do qual é feito. Assim, ao adicionarmos um parafuso, ele afunda, tendo uma densidade que é, no mínimo igual ou superior a do mel. Já a bola de pingpong tem uma densidade menor que a do óleo de lâmpada. Outras, como o tomate cereja (preso na camada amarela, que corresponde à detergente), tem uma densidade semelhante ao líquido no qual ficou “parado”. A partir desse experimento com gradiente

de densidade é possível determinar a densidade de compostos. Existem, contudo, outras formas de fazer essa análise, como por exemplo pelo Princípio de Arquimedes.

A densidade das amostras fabricadas nesse projeto foi medida usando-se o método do Princípio de Arquimedes. O procedimento consiste em usar a densidade de um líquido já conhecido, como a água, e a partir da incorporação de um corpo nesse líquido, determinar a densidade do corpo. Primeiramente o corpo é pesado. Após, um béquer é pesado com água em seu interior (B1). Posteriormente o corpo, do qual queremos saber a densidade, é colocado em uma alavanca, que fica sobre uma balança. O corpo é submerso em água destilada e a massa aparente é novamente conferida (B2) [59].

Para que se possa obter o valor da densidade, usam-se as relações matemáticas descritas abaixo, nas quais d_L corresponde à densidade do líquido, d_C corresponde à densidade do corpo (que queremos determinar), m_L é a massa do líquido deslocado dentro do béquer (corresponde à diferença B2-B1), m_C é a massa do corpo. A água utilizada para determinar a densidade das amostras era destilada. Assim, densidade da água é de 1 g/cm³.

$$d_C = d_L \frac{m_C}{m_L} \quad (14)$$

As medidas de densidade foram feitas para todas as amostras, obtendo-se triplicatas (exceto para as amostras de diamante, que só tem duplicatas).

4.5 Medida de dureza

A dureza de um material permite inferir a resistência a deformação plástica localizada. Esse parâmetro depende da ductilidade, viscoelasticidade, viscosidade, plasticidade do material. A medida pode ser feita de diferentes formas por meio de abrasão, indentadores ou rebotes. No caso de indentação, existem algumas escalas disponíveis para determinar a dureza do material: escalas Rockwell, Vickers, Brinell e Shore. Os durômetros Shore são mais utilizados para determinar a dureza de borrachas, elastômeros e polímeros em geral. Existem dois grupos de indentadores: A e D. Os A são usados para materiais mais macios, pois uma carga menor é aplicada (aproximadamente 10 N). No caso das amostras poliméricas rígidas (como as resinas epóxi), o equipamento

utilizado para as análises é um Durômetro Shore D, pois aplicam uma carga maior (aproximadamente 50 N).

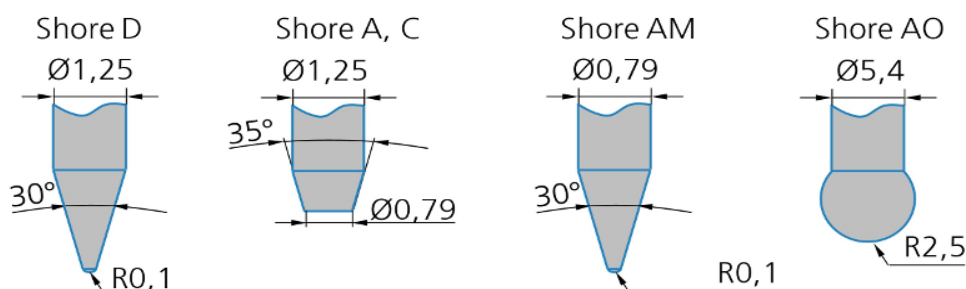


Figura 16 - Pontas de indentação para durômetros. Retirado de [60]

Na Figura 16 estão representadas os tipos de pontas de indentação para durômetros. O durômetro Shore D (indentador usado no projeto) apresenta uma ponta específica que tem um raio de 0,1 mm e um ângulo de abertura de 30° ideal para amostras poliméricas como resinas epóxi (elastômeros duros). O ensaio consiste em aplicar uma certa carga sobre o material por meio de uma ponteira por um determinado período de tempo. Conforme a indentação que a ponteira deixa no material, é possível determinar a dureza do material analisado.

As amostras submetidas ao ensaio de dureza devem ter no mínimo 6 mm de espessura e a força aplicada é de 50 +/- 0,5 N por um tempo de 15 segundos. Os valores obtidos no durômetro variam de 0 a 100, sendo 0 o valor máximo da indentação de 2,5 mm (profundidade de impressão da ponta), e 100 o valor mínimo de indentação que corresponde a 0 mm (sem indentação). Ou seja, quanto mais duro o material, maior o valor lido pelo durômetro e menor a indentação [60].

Todas as amostras foram analisadas em 5 pontos distintos de sua superfície, sendo feitas duplicatas para as medidas (um total de 10 pontos analisados para 2 amostras).

4.6 Medida de condutividade térmica

As condutividades térmicas dos materiais podem ser medidas por diferentes técnicas, sendo divididas em dois grandes grupos, basicamente: medida em modo estacionário ou medida em modo transiente. No modo estacionário é preciso que a amostra analisada esteja em equilíbrio térmico para que se possa coletar os dados. Apesar

de ser um método demorado, a matemática envolvida para se obter a condutividade térmica nesse caso é mais simples. Já no modo transiente, as medidas não precisam ser feitas no equilíbrio. Os dados são obtidos rapidamente (às vezes em segundos), pois se mede a variação de temperatura da amostra durante a aplicação de uma certa potência (ou calor). Entretanto, por não haver o equilíbrio, a análise matemática se torna mais complexa [61].

Os condutímetro de modo estacionário apresentam uma fonte de calor e uma fonte refrigeradora que apresentam temperaturas constantes. O gradiente de temperatura entre as duas fontes gera um fluxo de calor que atravessa a amostra. É possível usar um fluxímetro para determinar esse fluxo de calor e assim encontrar a condutividade térmica do material. Também se pode fazer a medida da temperatura, por meio de termopares, em dois pontos da amostra e assim determinar a condutividade térmica.

Para as análises de condutividade térmica dos compósitos desenvolvidos nesse trabalho, foi necessário projetar um medidor de condutividade térmica (tipo estacionário) específico para as amostras, pois elas são pequenas. Foram planejadas uma fonte quente e uma fonte fria que ficaram em contato direto com a amostra durante as análises, como está demonstrado no esquema abaixo.

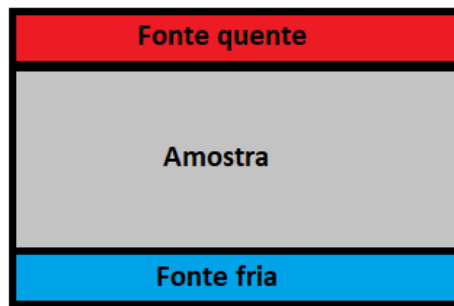


Figura 17 - Esquemático da montagem do sistema de medida de condutividade térmica

Fluxo de calor é unidirecional através da amostra. Assim é possível determinar a condutividade térmica (k) através da seguinte relação matemática, em que q_x corresponde ao fluxo de calor [W] através da área A da seção transversal [m²] da amostra, ΔT corresponde a variação de temperatura [°C] e L é a direção ao longo da amostra. A condutividade térmica é expressa em W/mK [62].

$$q_x = -kA \frac{\Delta T}{L} \quad (15)$$

Para fins de simplificação, foram desconsideradas perdas de calor pelas extremidades da amostra, mesmo que elas tenham sido isoladas termicamente com o-rings de borracha, espaçamentos de alguns mm de ar e seguida por estrutura de PVC (holder). Além disso, é considerado que toda a potência dissipada pela fonte aquecedora é fornecida diretamente para as amostras e que toda a fonte fria é capaz de drenar esse calor.

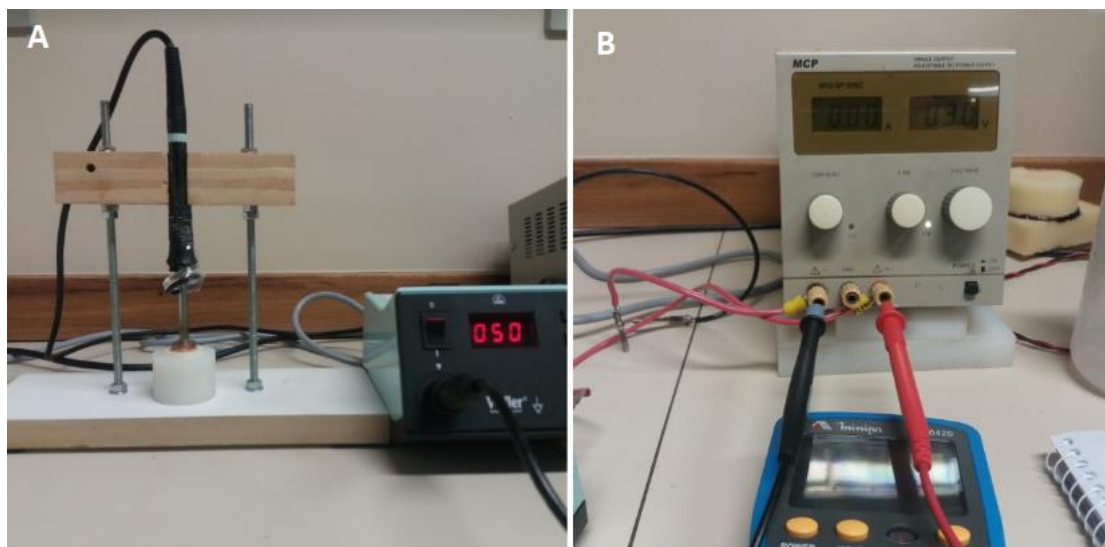


Figura 18 - Montagem do sistema de medida de condutividade térmica. A esquerda a amostra sendo soldada contra o elemento com resistor e termopar e a direita o monitoramento da voltagem e corrente injetada para manter a temperatura constante.

Como fonte quente foi utilizado uma estação de solda, ajustada e conectada a uma fonte de tensão externa para que se pudesse aplicar uma tensão constante em sua ponta e assim controlar a potência dissipada (não excedendo a temperatura de 65 °C para não danificar a amostra), como mostrado na Figura 18. A fonte fria foi projetada com um banho de água à 0 °C que joga esta água contra uma das faces da amostra. A amostra foi fixada, com uma fina camada de cola (adesivo) epoxi, em um suporte de cobre (Figura 18 – A), ficando inferiormente em contato com a água à 0 °C e superiormente com uma placa de cobre acoplada ao soldador. A placa de cobre aumenta a superfície de contato do soldador com a amostra, permitindo que toda a superfície seja uniformemente aquecida. A amostra estava isolada do meio externo por meio de o-rings de borracha, camada de ar e um copo plástico a base de PVC.



Figura 19 - Amostra colocada no suporte para as medidas. A caixa de isopor contém água a 0 °C

Determinou-se que a temperatura de análise seria de 65 °C. Assim, a tensão fornecida pela fonte externa podia ser alterada para que a temperatura, na estação de solda, se mantivesse em 65 °C. A água era jogada na parte inferior da amostra por meio de uma mangueira. Essa água a 0°C circula com ajuda de uma bomba, favorecendo assim a retirada do calor da amostra. As medidas da tensão e corrente provenientes da fonte externa eram realizadas assim que o sistema estivesse em equilíbrio térmico, ou seja, a temperatura informada no leitor da estação de solda se mantivesse em 65 °C (+/- 1 °C).

O sistema foi calibrado com amostras de condutividades térmicas bem conhecidas como: quartzo (1,41 W/mK), PMMA (0,16 – 0,25 W/mK) e policarbonato (0,19 – 0,22 W/mK). As dimensões das amostras padrão são de uma polegada de diâmetro por 6 mm de espessura. Foi obtida uma reta de calibração e partir disso foram obtidas as condutividades térmicas para os compósitos desenvolvidos nesse projeto. As amostras foram medidas em duplicatas.

4.7 Medida de condutividade elétrica

A medida de condutividade elétrica (σ) permite inferir o caráter elétrico do material, ou seja, se ele é condutor, semicondutor ou isolante. Para realizar a determinação da condutividade elétrica dos sólidos desse projeto foi montado um sistema de medida como mostrado na Figura 20. As amostras foram firmemente fixas num suporte de PVC contendo dois anéis de borracha (silicone branco), um de cada lado. Estes anéis têm um buraco de exatamente 20 mm, diâmetro externo de 30 mm e espessura de 1 mm. Estes

anéis são prensados contra as amostras por dois anéis de acrílico também com buraco de 20 mm e diâmetro externo de 30 mm, mas espessura de 6 mm.

A parte inferior das peças recebe um jato de uma solução de KI 0,1 M aterrada. A parte superior possui um longo tubo de polietileno com um flange, onde é introduzido um pequeno pedaço de esponja de aço e a ponteira de um cabo de uma fonte regulável que injeta de 0 a 30 kV de tensão. A função da esponja de aço é fazer o contato elétrico entre a ponta do eletrodo (metal) com toda a superfície da amostra delimitada (20 mm de diâmetro). A fonte possui um indicador da voltagem (precisão de ± 0.01 kV) e da corrente de carga (precisão de $0.1 \mu\text{A}$).

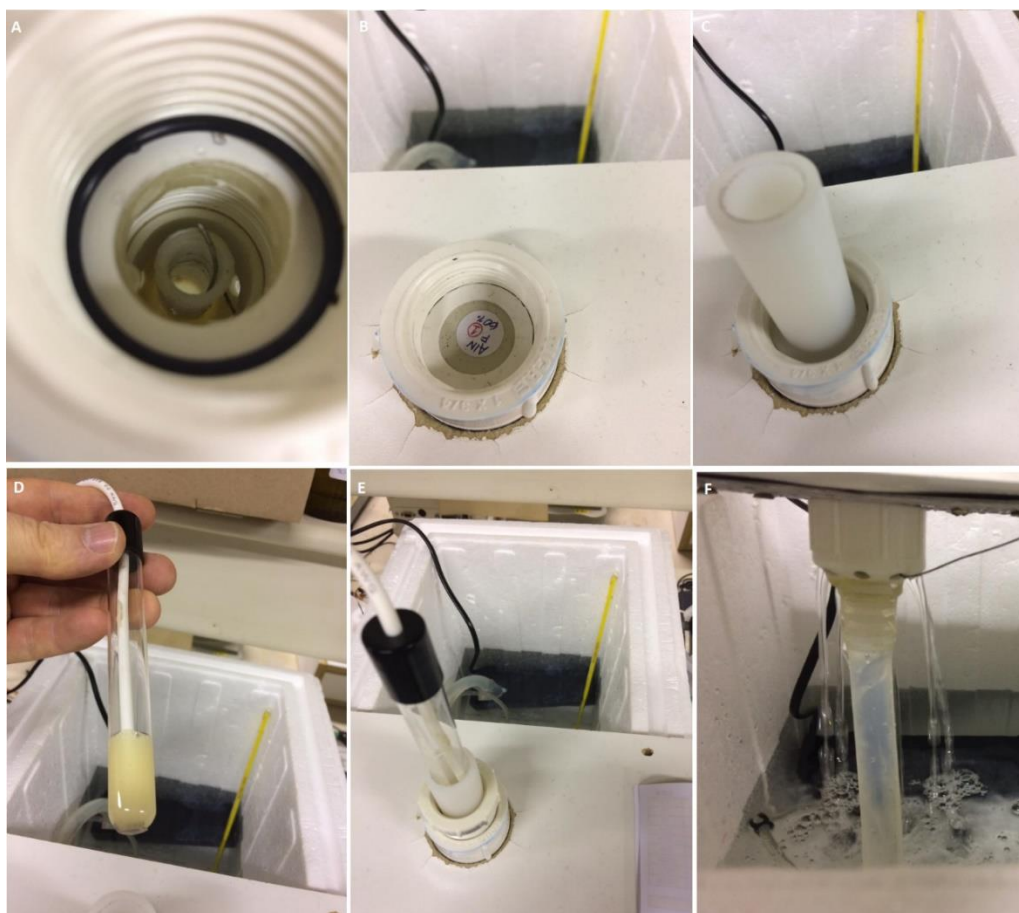


Figura 20 - Montagem do sistema de medida de condutividade elétrica. (A) local no qual a amostra é colocada. (B) amostra é fixa entre anéis de silicone. (C) Coloca-se um tubo polietileno no qual é colocada uma esponja de aço. (D) sonda na qual está ligada a alta tensão. (E) Fonte de alta tensão é colocada em contato com a amostra. (F) Ligação da bomba para colocar a amostra em contato com a solução condutora

As amostras foram polidas para terem as faces bem planas, foram instaladas, e a bomba imersa na solução ligada. A fonte de alta tensão era então ligada em seguida, aplicando-se 15 kV e a corrente que passava pela amostra era anotada. As análises foram feitas para somente uma amostra, com a maior porcentagem de adição de carga.

5. Resultados e Discussão

Nessa seção serão abordados os resultados obtidos dos ensaios aos quais as amostras foram submetidas.

5.1 Microscopia eletrônica das cargas

As imagens de MEV (microscopia eletrônica por varredura) feitas com o equipamento JOEL Modelo 6060 permitem mostrar os diferentes formatos e granulometrias incorporadas na resina. Nota-se que existe uma granulometria bastante variada das cargas de SiC (Figura 21 – E) e Al_2O_3 (Figura 21 – F), que podem prejudicar a condução de calor, devido à dificuldade de dispersão dos grãos maiores. Já as partículas menores, como as de Diamante (Figura 21 – A) e Nitreto de Boro (Figura 21 – C), devem apresentar melhor dispersão na mistura, incorporando-se facilmente. Além disso, o formato laminar (em folha) do carbonato de cálcio pode ajudar na condução de calor, uma vez que se facilita a formação de caminhos para esse fim [49].

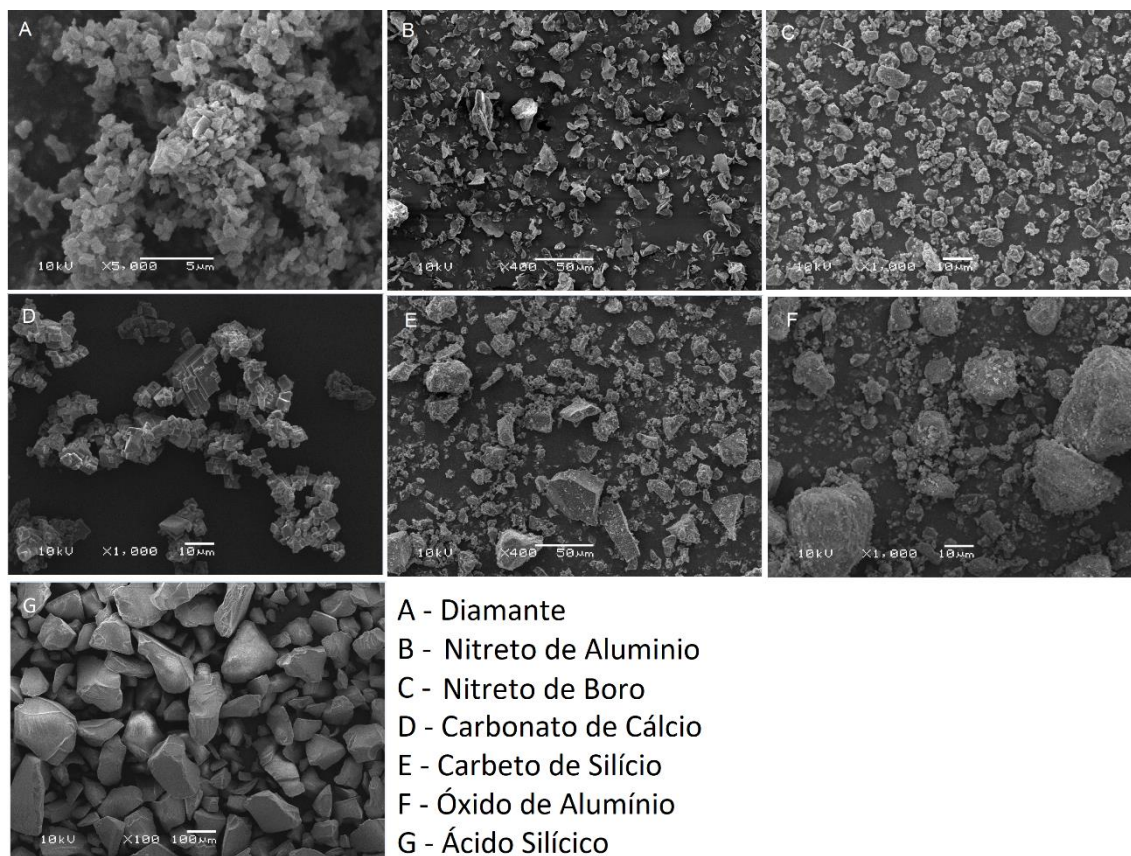


Figura 21 - Imagem de MEV das cargas que foram incorporadas na resina

5.2 Viscosidade

Os dados obtidos para a viscosidade estão mostrados na Tabela 10. Como só foi realizada uma única medida, não há desvio padrão para esses dados.

Tabela 10 - Dados obtidos para medidas de viscosidade das misturas de resina e cargas antes da cura. (NM - Amostras que não foram analisadas)

Epoxi/Carga	Viscosidade do compósito (cps)						
	0%	10%	20%	30%	40%	60%	80%
Epoxi	21390	-	-	-	-	-	-
E/SiC (NF)	-	42859	47813	-	66608	Erro	Erro
E/SiC (F)	-	38140	48364	-	69518	Erro	Erro
E/AlN (NF)	-	43960	50094	-	48600	63856	Erro
E/AlN (F)	-	NM	NM	-	NM	NM	NM
E/Al₂O₃ (NF)	-	46398	65586	-	Erro	Erro	Erro
E/Al₂O₃ (F)	-	NM	NM	-	NM	NM	NM
E/CaCO₃ (NF)	-	45611	61339	-	Erro	Erro	Erro
E/H₄O₄Si (NF)	-	67237	Erro	Erro	-	-	-
E/H₄O₄Si (F)	-	NM	NM	NM	-	-	-
E/BN (NF)	-	54576	Erro	Erro	-	-	-
E/BN (F)	-	NM	NM	NM	-	-	-

Em alguns casos a viscosidade ultrapassou o limite superior de medida, sendo, portanto, impossível determinar o seu valor (informada como “Erro” na tabela). Em outros casos as medidas de viscosidade não foram realizadas (indicados por NM) por falta de acesso ao equipamento (ele foi cedido por dois meses para uso e depois devolvido ao LaPol). As amostras que não foram analisadas são correspondentes aos pós

funcionalizados (exceto o SiC (F)). Essas medidas só seriam realizadas após a confirmação da funcionalização, que ocorreu em fevereiro de 2019. O diamante não foi analisado devido ao poder de abrasão (poderia danificar o equipamento) e à baixa quantidade disponível, por esse motivo os dados não estão presentes na tabela.

A incorporação da carga aumenta a viscosidade da resina [63], como é observado nos dados mostrados na Tabela 10. Para todos os casos que foram possíveis de medir, a incorporação de 10% de carga já aumenta em pelo menos 1,7 vezes o valor da viscosidade comparada com a viscosidade da resina em si. Além disso, nota-se que algumas cargas, como o BN e H_4O_4Si , apresentam viscosidade elevada mesmo com incorporação de somente 10% de carga, aumento 2,55 e 3,14 vezes o valor da viscosidade respectivamente. No caso do BN, isso se deve a baixa massa molecular do composto (24,8 g/mol), que fez com que um volume elevado tivesse que ser incorporado à resina, diminuindo assim a sua fluidez. Já para o H_4O_4Si , essa alteração na viscosidade pode estar relacionada a forma como o composto interage com a matriz de resina. O H_4O_4Si consegue se ligar facilmente aos grupamentos amina e assim aumentar a interação com a resina e o endurecedor. Isso faz com que a viscosidade do material aumente.

5.3 Densidade

As medidas de densidade, como já dito na seção anterior, foram feitas seguindo-se o princípio de Arquimedes. Assim, foi possível obter a densidade de todas as amostras, exceto para 6 amostras com carga não funcionalizada de H_4O_4Si a 10% e 20%. As amostras nesse caso poderiam estar muito porosas e por esse motivo flutuavam sobre a água. Os dados obtidos foram colocados em uma tabela mostrada abaixo.

Tabela 11 - Dados obtidos para as medidas de densidade das amostras (médias e desvio padrão para as duplicatas do diamante e triplicatas das demais)

Epoxi/Carga	Densidade do compósito (g/cm ³)							
	0%	10%	15%	20%	30%	40%	60%	80%
Epoxi	1,0857 ±0,0030	-	-	-	-	-	-	-
E/SiC (NF)	-	1,1119 ±0,0018	-	1,1594 ±0,0026	-	1,2175 ±0,0006	1,3181 ±0,0013	1,4054 ±0,0067

E/SiC (F)	-	1,1203 ±0,00	-	1,1652 ±0,001	-	1,2415 ±0,0014	1,2710 ±0,0089	1,3494 ±0,0036
E/AlN (NF)	-	1,0512 ±0,0014	-	1,1229 ±0,0009	-	1,2813 ±0,0018	1,4002 ±0,0021	1,4385 ±0,0079
E/AlN (F)	-	1,0843 ±0,0031	-	1,1077 ±0,0018	-	1,1928 ±0,005	1,2403 ±0,006	1,3320 ±0,0117
E/Al₂O₃ (NF)	-	1,0766 ±0,0008	-	1,0789 ±0,0014	-	1,0791 ±0,0037	1,1808 ±0,0088	1,2536 ±0,0066
E/Al₂O₃ (F)	-	1,0120 ±0,0026	-	1,0773 ±0,0005	-	1,0586 ±0,0021	1,0509 ±0,0012	1,1134 ±0,0065
E/CaCO₃ (NF)	-	1,1210 ±0,0014	-	1,1741 ±0,0022	-	1,2432 ±0,007	1,3327 ±0,0015	1,3856 ±0,0057
E/H₄O₄Si (NF)	-	Erro	-	Erro	1,0479 ±0,0063	-	-	-
E/H₄O₄Si (F)	-	1,0152 ±0,0013	-	1,0434 ±0,0023	1,0209 ±0,0129	-	-	-
E/BN (NF)	-	1,0829 ±0,0027	-	1,1155 ±0,0009	1,1460 ±0,0046	-	-	-
E/BN (F)	-	1,0839 ±0,0021	-	1,0938 ±0,0036	1,1368 ±0,0027	-	-	-
E/Diamante (NF)	-	-	1,0355 ±0,0025	-	1,1177 ±0,0014	-	-	-

A partir da análise dos resultados é possível dizer que um aumento na adição de carga provocou um aumento da densidade, como era de se esperar. Em alguns casos é possível observar que a incorporação da carga fez com que a densidade diminuísse (como no caso do H₄O₄Si (NF)). Isso pode estar relacionado com a formação de poros dentro da resina depois da adição da carga. Quanto maior a viscosidade da amostra, maior a

probabilidade de formação de poros dentro do material após a cura completa [50]. Analisando os dados obtidos para a viscosidade do H_4O_4Si , notamos que, já com a incorporação de 10% de carga, a viscosidade ficou 3,14 vezes maior que a da resina sem carga (ver Tabela 10). Apesar de ter sido feito vácuo para diminuir as bolhas de ar, pela elevada viscosidade do compósito, essas bolhas podem ter ficado retidas, deixando a amostra tão porosa a ponto de flutuar na água, além de diminuir sua densidade. Além disso, nota-se que o desvio padrão das três medidas (uma para cada amostra) é muito pequeno (pode ser considerado nulo se for avaliada somente até a segunda casa decimal). Isso indica que as amostras apresentam boa homogeneidade entre si.

Comparando-se as amostras que tiveram suas cargas funcionalizadas com APTES e aquelas que não o tiveram, não se observa mudanças significativas na densidade.

5.4 Dureza

As medidas de dureza Shore D foram realizadas no LaPol pela bolsista Nicolle do mesmo laboratório. Cada amostra foi submetida ao ensaio, medindo-se 5 pontos distintos sobre a amostra. Ao final, foi feita a média desses valores obtidos e calculou-se o desvio padrão para determinar se houve uniformidade na dureza de toda a amostra. As análises foram feitas para 104 amostras (um dos lotes ficou de fora, pois eram muitas amostras). Na figura está mostrada a indentação em uma amostra de BN 30% (NF).

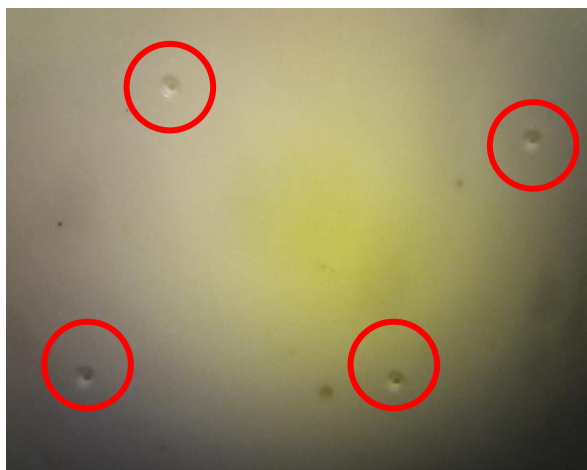


Figura 22 – Marcas, circuladas em vermelho, de indentação da ponteira para medida de dureza Shore D

Os dados de média e desvio padrão obtidos para as 104 amostras estão mostrados na Tabela 12. Foram feitos os ensaios para as amostras número 1 e 2 de cada lote.

Tabela 12 - Dados obtidos para das medidas de dureza das amostras (médias e desvio padrão das 5 medidas/amostra para duplicatas)

	Dureza							
Epoxi/Carga	0%	10%	15%	20%	30%	40%	60%	80%
Epoxi	75,6 ±1,82	-	-	-	-	-	-	-
E/SiC (NF)	-	77,2 ±1,87	-	74,5 ±2,71		77,9 ±1,59	76,8 ±2,34	78,9 ±2,07
E/SiC (F)	-	76,2 ±2,57	-	76,8 ±1,13		78,8 ±1,03	76 ±2,78	78,9 ±1,66
E/AlN (NF)	-	72,4 ±1,77	-	74,7 ±1,25		78,4 ±0,96	79,8 ±2,20	79 ±1,88
E/AlN (F)	-	76,7 ±2,45	-	74,9 ±2,23		74,4 ±1,77	76,3 ±1,49	74,9 ±4,6
E/Al₂O₃ (NF)	-	70,6 ±3,23	-	74,2 ±2,29		72,1 ±1,96	76,8 ±2,44	76,1 ±2,13
E/Al₂O₃ (F)	-	70,4 ±0,69	-	74,5 ±1,26		73,3 ±2,35	71,4 ±1,17	73 ±3,05
E/CaCO₃ (NF)	-	73,8 ±3,22	-	77,9 ±2,72		75,2 ±5,45	79,7 ±2,31)	80,6 ±1,26
E/H₄O₄Si (NF)	-	70,4 ±3,43	-	74,8 ±1,13	77 ±2,62	-	-	-
E/H₄O₄Si (F)	-	70,7 ±2,31	-	76,1 ±1,28	71,7 ±1,56	-	-	-
E/BN (NF)	-	73,6 ±1,64	-	73 ±1,49	72,6 ±2,01	-	-	-

E/BN (F)	-	72,8 ±0,91	-	72,5 ±1,26	71,5 ±3,7	-	-	-
E/Diamante (NF)	-	-	74,5 ±1,84	-	71,5 ±1,77	-	-	-

É esperado que a adição de compostos com elevada dureza, como SiC (600 – 3800 MPa) e AlN (9975 – 12600 MPa), leve a um aumento da dureza do compósito [64]. Nota-se que o aumento de carga, em certos casos, aumenta a dureza do material quando comparada com o controle, como é o caso da adição de SiC (F), SiC (NF), AlN (NF), AlN (F) e CaCO₃ (NF). Em outros casos, houve diminuição do valor quando comparado ao valor da amostra controle, como é do caso da adição de BN (F), BN (NF), H₄O₄Si (NF) e H₄O₄Si(F). Essa diminuição pode estar relacionada a presença de bolhas dentro do material, fazendo com que o indentador atinja locais porosos. O aumento de porosidade da amostra está intimamente relacionado ao processo de fabricação das amostras, pois a adição da carga pode levar à formação de zonas com microbolhas (como discutido nos resultados de densidade, essas microbolhas surgem devido ao aumento da viscosidade e também da forma de processamento das amostras – as amostras não foram prensadas e por isso podem sofrer com a presença dessa porosidade). Esses locais com bolhas se tornam mais macios para as medidas de dureza, levando a uma diminuição do seu valor. Nota-se que a adição de BN, além de diminuir a dureza do material, mantém o valor praticamente constante mesmo com a adição de diferentes quantidades. Por ser a carga de menor massa molecular a ser incorporada, a adição de grandes volumes teve que ser feita para que se atingisse a porcentagem de massa desejada. Assim, a adição de grande quantidade desse composto, além de aumentar bastante a viscosidade da resina após a mistura (ver Tabela 10), pode fazer com que os grupamentos amina e grupamentos epóxi não se liguem adequadamente, afetando a cura da resina, fazendo com se tenha diminuição da dureza. Abaixo, na Figura 23 está indicado o gráfico das medidas de dureza para todas as amostras. O traço em preto indica o valor da dureza da amostra de controle (somente a resina epóxi, sem adição de carga). Nota-se que as cargas funcionalizadas fornecem um valor menor da dureza para a mesma quantidade de carga adicionada se comparada à carga não funcionalizada.

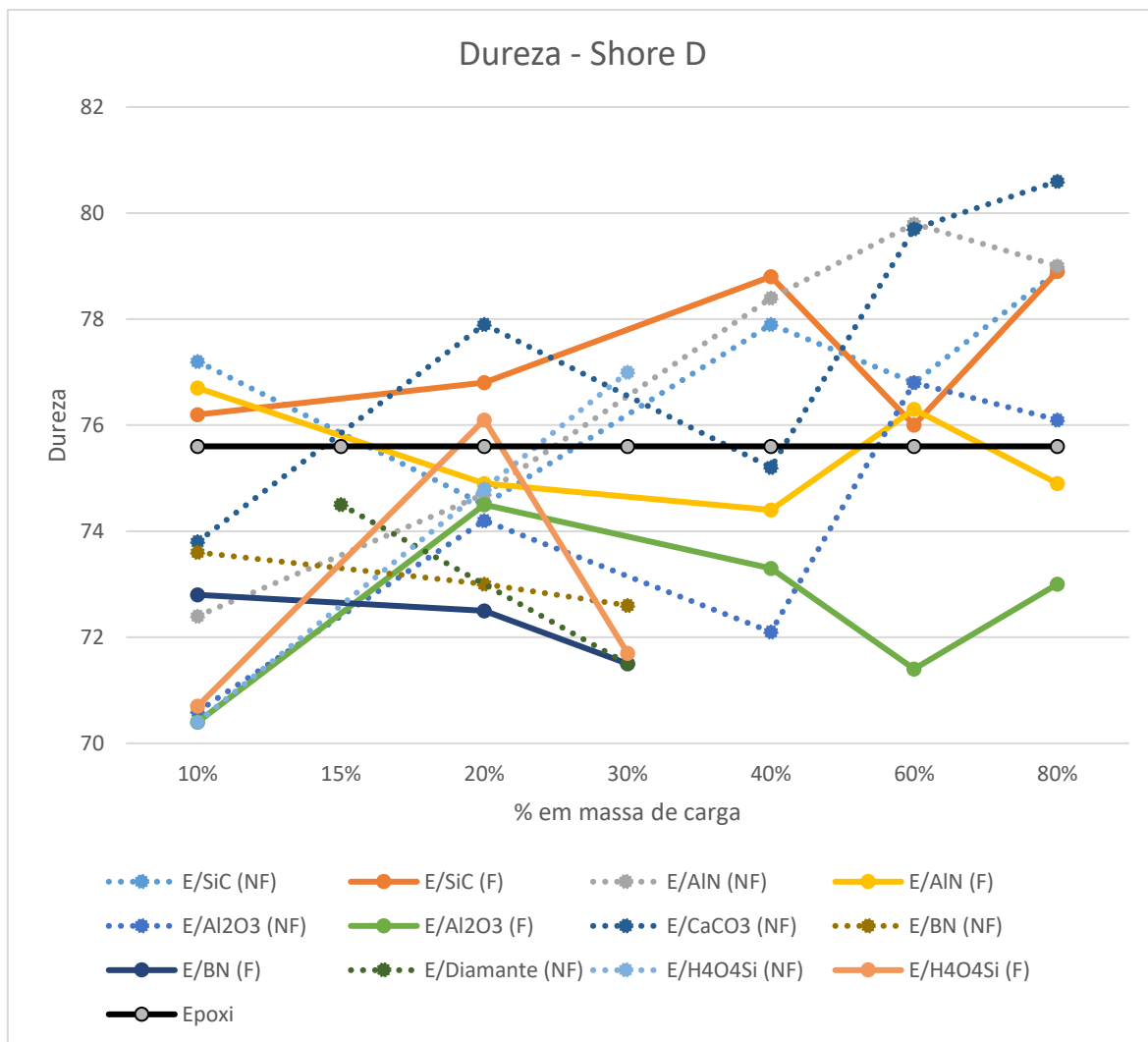


Figura 23 - Gráfico com os dados da média das durezas para os compósitos

5.5 Condutividade térmica

As medidas de condutividade térmica foram realizadas no Laboratório de Métodos no equipamento montado para esse fim, pois os equipamentos existentes requerem amostras muito grandes (bolachas com 8 cm de diâmetro).

Tabela 13 - Dados obtidos para das medidas de condutividade térmica das amostras (médias e desvio padrão para duplicatas)

Epoxi/Carga	Condutividade térmica (W/mK)							
	0%	10%	15%	20%	30%	40%	60%	80%
Epoxi	0,251 ±0,01	-	-	-	-	-	-	-

E/SiC (NF)	-	0,282 ±0,01	-	0,303 ±0,01	-	0,350 ±0,02	0,369 ±0,02	0,452 ±0,00
E/SiC (F)	-	0,297 ±0,01	-	0,336 ±0,00	-	0,372 ±0,00	0,372 ±0,01	0,444 ±0,03
E/AlN (NF)	-	0,268 ±0,00	-	0,316 ±0,00	-	0,375 ±0,01	0,463 ±0,01	0,485 ±0,01
E/AlN (F)	-	0,283 ±0,00	-	0,328 ±0,02	-	0,349 ±0,00	0,366 ±0,01	0,378 ±0,01
E/Al₂O₃ (NF)	-	0,258 ±0,02	-	0,249 ±0,01	-	0,259 ±0,01	0,258 ±0,02	0,275 ±0,00
E/Al₂O₃ (F)	-	0,261 ±0,02	-	0,280 ±0,02	-	0,261 ±0,00	0,272 ±0,02	0,288 ±0,02
E/CaCO₃ (NF)	-	0,292 ±0,01	-	0,310 ±0,02	-	0,348 ±0,01	0,356 ±0,02	0,429 ±0,01
E/H₄O₄Si (NF)	-	0,278 ±0,01	-	0,298 ±0,01	0,258 ±0,01	-	-	-
E/H₄O₄Si (F)	-	0,272 ±0,02	-	0,264 ±0,02	-	-	-	-
E/BN (NF)	-	0,359 ±0,02	-	0,426 ±0,02	0,475 ±0,01	-	-	-
E/BN (F)	-	0,404 ±0,05	-	0,420 ±0,01	0,493 ±0,04	-	-	-
E/Diamante (NF)	-	-	0,268 ±0,00	-	0,299 ±0,02	-	-	-

A incorporação altera a condutividade térmica da resina, como ocorre nos diferentes estudos mostrados na Tabela 5. No gráfico da Figura 24, pode-se notar que a

incorporação de BN faz com que se tenha um aumento considerável na condutividade térmica do material com a incorporação de apenas 10% de carga, comparado com as outras cargas adicionadas na mesma quantidade. Como visto na Tabela 3, a condutividade térmica do nitreto de boro é bem elevada e isso faz com que os compósitos também tenham essa característica. Além dele, o AlN também apresenta valores elevados. Já o diamante, apesar de apresentar elevada condutividade térmica, não exerce influência tão significativa na amostra, provavelmente por estar em forma de pó e isso levar à perda da sua capacidade de condução. O estudo do diamante por Yuan-Xiang Fu *et al*, também não mostrou resultados muito significativos. Nota-se um aumento da condutividade térmica, porém muito menor se comparado com a incorporação da mesma quantidade de carga que o BN e o pó de grafite, que apresentam condutividades térmicas menores que a do diamante [9].

Comparando os resultados da adição de BN (partículas com 1 μm) com os obtidos pelo estudo de Junwei Gu *et al*, nota-se que os resultados obtidos são bastante semelhantes, uma vez que cargas de tamanhos semelhantes foram adicionadas (no estudo: 0,6 – 1,1 μm) [44]. No caso do AlN (partículas com 10 μm), nota-se que os resultados obtidos por Eun-Sung Lee *et al* e Yunshgen & Chung apresentam condutividades térmica muito mais elevadas que as obtidas neste trabalho. O valor da condutividade térmica, no primeiro estudo, passa de 3,39 W/mK para a adição de 57% de AlN com partículas de 5,8 μm [10]. Já no segundo estudo, esse valor chega a 6,99 W/mK (AlN 7 μm – 11 μm , sem funcionalização com silano) e 10,98 W/mK (com funcionalização a base de silano) [11]. A diminuição dos valores das condutividades térmicas pode estar relacionada com a grande presença de bolhas e microbolhas dentro da matriz. Isso faz com que os fônons, que conduzem o calor, sejam dispersados. A dispersão dos fônons reduz a condução de calor dentro do material, diminuindo a condutividade térmica. Notou-se a presença dessas bolhas dentro do material ao se quebrar as amostras. Também é possível notar essas bolhas na microscopia eletrônica realizada nas amostras ao final das demais etapas de caracterização (seção 5.7). Uma forma de reduzir essas bolhas, é prensar as amostras e não vazá-las somente (como foi feito nesse projeto).

Entretanto, um resultado interessante observado o da adição de CaCO_3 . Os valores de condutividade térmica estão bastante elevados, se comparados com outros elementos como o AlN (F). Sabe-se, analisando outros estudos, que a condutividade térmica dos compósitos com AlN (NF e F) deveria ser muito maior. Porém, o resultado positivo do CaCO_3 pode estar relacionado ao formato da carga incorporada. Na

microscopia da Figura 21, observa-se que a carga de carbonato de cálcio apresenta um formato em folhas/lâminas. Como já discutido, o formato laminar ou filamentar aumenta a possibilidade de formação de caminhos para a condução de calor [30]. Por esse motivo, o CaCO_3 tem resultados tão positivos, uma vez que há um aumento na probabilidade de formação de trajetos para conduzir o calor dentro da amostra.

A adição de partículas de carbetto de silício mostra que é possível melhorar a condução de calor da resina. Em estudo realizado com partículas de $0,75\ \mu\text{m}$ de $\beta\text{-SiC}$ oxidadas e funcionalizadas com silano, notou-se que é possível aumentar a condução de calor da resina atingindo, aproximadamente, $5,75\ \text{W/mK}$ de condutividade térmica com 71,7% de carga em massa [65]. Apesar de melhorar a condução de calor, nas amostras desse projeto, a condução de calor com a incorporação de 80% de carga obteve resultado de $0,452\ \text{W/mK}$ para o SiC não tratado com APTES e $0,444\ \text{W/mK}$ para o SiC tratado com APTES.

A funcionalização, como mostrado em diferentes estudos, deveria aumentar a condução de calor, uma vez que melhora a incorporação das partículas na matriz. Entretanto, notou-se que a melhora da condução de calor, nesse projeto, só foi observada para a incorporação de 10% de carga. Isso não está de acordo com a literatura, em que as partículas funcionalizadas apresentam resultados muito melhores que aquelas que não são funcionalizadas [10] [11] [44] [49]. Um dos motivos para esse problema está na funcionalização em si. Provavelmente por não ter sido usado funcionalizante suficiente, o que impediu que as partículas fossem devidamente envolvidas.

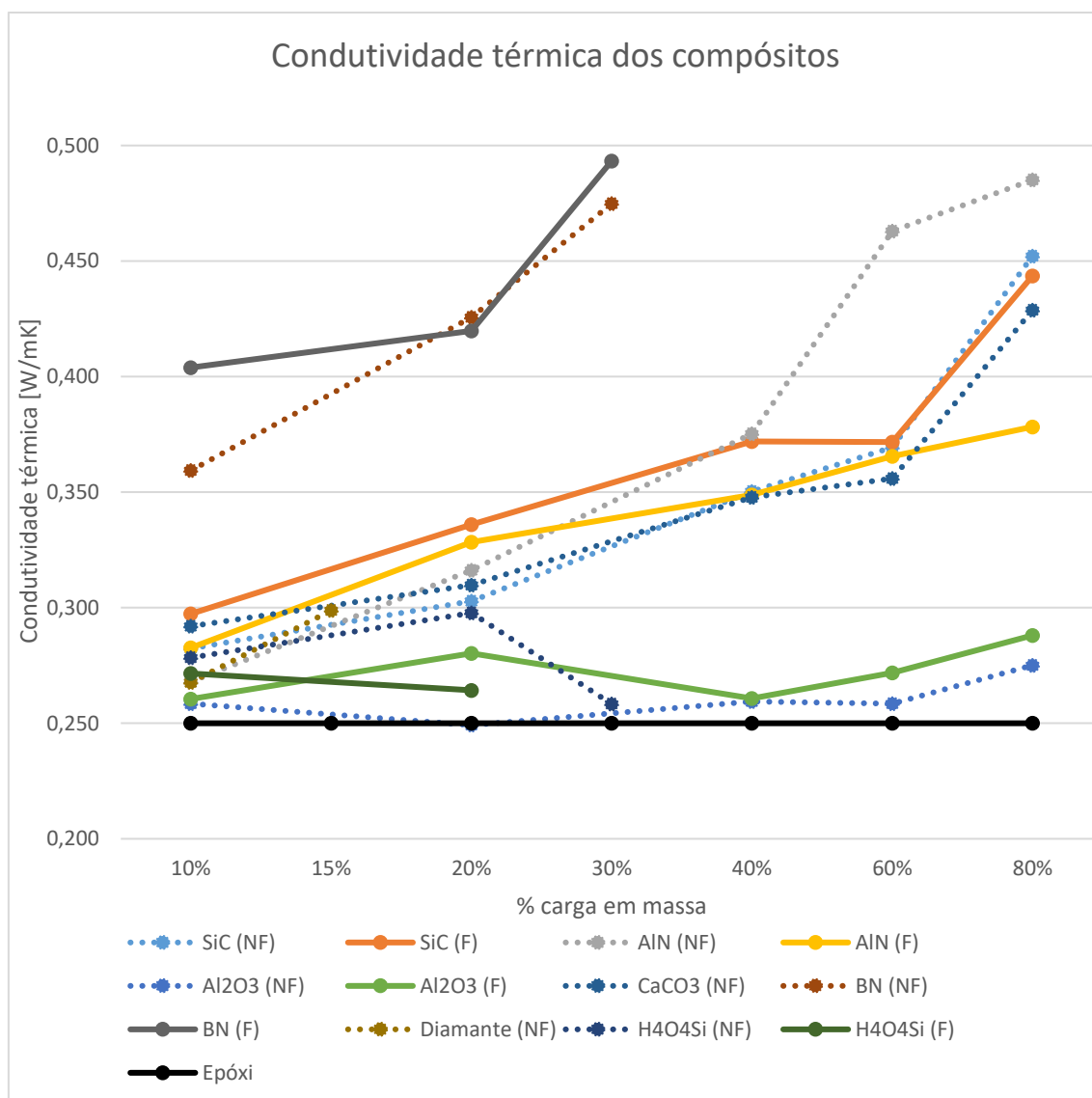


Figura 24 - Comportamento da condutividade térmica dos compostos em relação à adição de carga (% em massa)

De forma geral, incorporar cargas com elevada condutividade térmica melhora a condutividade das resinas epóxi. Quanto maior essa adição, melhores os efeitos no final. A facilidade de fabricação desse material torna ele muito interessante para aplicações de revestimento e melhorias na dissipação de calor, como é o caso de capilares usados em eletroforese capilar.

5.6 Condutividade elétrica e Rigidez dielétrica

Foram somente avaliadas as amostras não funcionalizadas com a maior quantidade de carga (80% para as amostras de SiC, Al₂O₃, AlN, Al₂O₃ e 30% para as de

BN e H₄O₄Si). As análises no sistema desenvolvido para medir a condutividade elétrica demonstraram que as amostras apresentaram uma corrente entre 0,1 e 1,1 µA para a tensão de 15 kV aplicada. Os dados obtidos estão mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 - Dados de condutividade elétrica

Amostra	Condutividade (S/m)
CaCO ₃	< 3,4 E ⁻¹⁰
Al ₂ O ₃	< 1,0 E ⁻¹⁰
AlN	< 1,1 E ⁻¹⁰
H ₄ O ₄ Si	< 1,7 E ⁻¹⁰
SiC	< 7,6 E ⁻¹⁰
BN	< 3,0 E ⁻¹⁰

Em relação à rigidez dielétrica, as amostras foram todas submetidas à uma tensão de 15kV. Não houve rompimento de nenhuma amostra sob essa tensão. Como a espessura de todas, após o polimento, era de ~5mm, então conclui-se que a rigidez dielétrica de todas, exceto as amostras de BN e SiC, é maior que 5 kV/mm. Os valores de rigidez dielétrica para as amostras de SiC superiores a 2,7 kV/mm e para as amostras de BN acima de 3,7 kV/mm. Estes valores estão excelentes para as aplicações em eletromigração (eletroforese capilar e eletroforese em microchips).

5.7 Análises MEV

As amostras, ao final das demais análises, foram quebradas no meio e submetidas a análises de MEV, para verificar a incorporação das cargas dentro da matriz de resina epóxi. As amostras foram encaminhadas para o técnico Júlio R. Schoffen do Laboratório de Conformação Nanométrica. Primeiramente as amostras foram recobertas com ouro por meio da técnica de *Sputtering*. Após elas puderem ser analisadas. As imagens obtidas para a amostra de AlN 10% e 80% estão mostradas Figura 25.

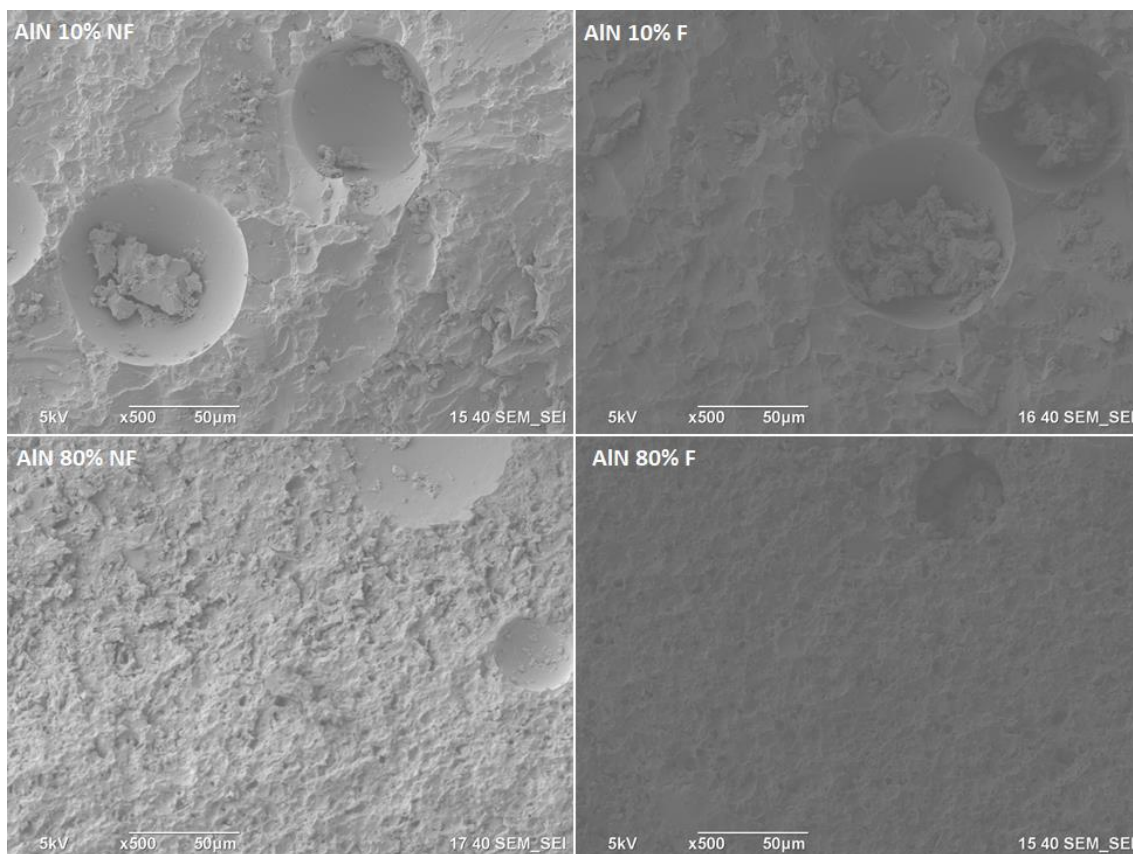


Figura 25 - Microscopia eletrônica das amostras contendo AlN a 10% e 80%. Nota-se uma maior homogeneidade do sistema quando mais carga é incorporada. Também é possível ver a presença de bolhas nas 4 amostras analisadas.

Apesar da utilização de vácuo para diminuir a presença de bolhas nas amostras, elas persistiram, levando a alterações de propriedades como dureza e densidade. Além de afetarem a condutividade térmica, uma vez que existem pontos de dispersão de fônons dentro do material. A funcionalização com APTES não parece influenciar a mistura do sistema, como é observado nas imagens.

6. Conclusão

No caso desse projeto, foram adicionadas cargas cerâmicas com elevada condutividade térmica, mas que fossem isolantes elétricas, para que a resina possa ser usada como revestimento de tubos capilares em técnicas de eletromigração. As cargas selecionadas para esse fim foram: SiC, Al₂O₃, CaCO₃, AlN, BN, H₄O₄Si e Diamante. Elas foram adicionadas em diferentes quantidades na matriz de resina para que fosse possível avaliar como a quantidade de carga incorporada altera as propriedades da resina epóxi. Além disso, uma parte das cargas foi funcionalizada com APTES, pois esse composto permite melhorar a adesão da resina com as cargas.

A análise da viscosidade mostrou que a adição de partículas dentro da resina aumenta a viscosidade do sistema, como é de se esperar. Algumas incorporação, como a do BN (NF) e do H₄O₄Si (NF) levaram a aumentos bastante consideráveis com a adição de apenas 10% de carga (54576 e 67237 cps respectivamente). Após análises de viscosidade e conformação das amostras (vazadas em moldes cilíndricos de uma polegada de diâmetro por 6 mm de espessura, sem prensa), foram avaliadas a dureza, densidade, condutividade térmica, condutividade elétrica e rigidez dielétrica.

A incorporação de materiais de densidade mais elevada em um material com menor densidade tende a aumentar a densidade do sistema final. Isso é esperado teoricamente e foi observado para a adição de qualquer quantidade de carga como SiC, CaCO₃ e para cargas acima de 40% de Al₂O₃ e AlN. Os aumentos de densidade foram de até 1,3 vezes para a adição de 80% de AlN (NF). Entretanto, notou-se que algumas amostras resultaram em diminuição de densidade quando comparada com a amostra controle. Como é o caso da adição de BN e H₄O₄Si. Isso está relacionado com a grande quantidade de microbolhas dentro da matriz, como foi possível observar após a quebra das amostras e realização de análises de MEV. Além da diminuição da densidade (a ponto de algumas amostras flutuarem na água), a adição dessas cargas também levou a uma diminuição da dureza (presença de bolhas deixa a amostra mais macia ao indentador). Entretanto, a adição de SiC e AlN aumentou a dureza em até 1,04 vezes a dureza com a adição de 80% de carga de ambos compostos.

A adição das diferentes cargas em diferentes quantidades mostrou que é possível aumentar a condutividade térmica do compósito quando comparada com a condutividade da resina epóxi sem carga. A adição de BN, como mostrado em outros estudos, melhora consideravelmente a condutividade térmica. A adição de baixas

quantidade de carga: 10% aumenta em até 1,5 vezes o valor da condutividade térmica, chegando a 0,36 W/mK. Além disso, resultados promissores são observados para a adição de AlN e SiC, apesar de muito distantes da literatura. Comparando a funcionalização, nota-se que somente a adição de 10% de carga funcionalizada leva a um aumento mais considerável da condutividade térmica para todas as cargas avaliadas. A adição de maiores quantidades mostra que as cargas não funcionalizadas apresentam resultados melhores. Esse resultado não está de acordo com a literatura e deve haver algum problema relacionado a funcionalização das partículas nesse caso.

Para a aplicação desses compósitos como revestimento de tubos capilares, a melhor opção é utilizar BN (NF), uma vez que uma menor porcentagem de carga precisa ser adicionada para obter os melhores resultados (30% de carga em massa permite obter compósitos com 0,493 W/mK de condutividade térmica). Além disso, se forem diminuídas as bolhas dentro dos compósitos, esses valores podem ser ainda mais elevados. Somente o seu elevado custo (1 μm - 50 g - R\$ 956,00 – Sigma Aldrich) podem ser um empecilho. Considerando o custo, uma opção mais barata é o uso do carvão de silício (80% de carga permite obter condutividades térmicas de até 0,452 W/mK). Ele é um pó muito usado em polimento e assim apresenta valor mais baixo (1000 mesh - 1 kg – R\$ 55,00 – Mercado Livre).

Referências

- [1] V. Gonzalez, F. L. Barcia e B. G. Soares, "Composite materials based on modified epoxy resin and carbon fiber," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 17, nº 6, pp. 1117 - 1123, 2006.
- [2] K. H. C. Chae, Y. M. Jang, Y. H. Kim, O.-J. Sohn e J. I. Rhee, "Anti-fouling epoxy coatings for optical biosensor application based on phosphorylcholine," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 124, nº 1, pp. 153 - 160, 2007.
- [3] B. Pérez, M. Pumera, M. A. del Valle M e S. Alegret, "Glucose biosensor based on carbon nanotube epoxy composites," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 5, nº 10, pp. 1694 - 1698, 2005.
- [4] S.-L. Chung e J.-S. Lin, "Thermal Conductivity of Epoxy Resin Composites Filled with Combustion Synthesized h-BN Particles," *MDPI - Molecules*, vol. 21, nº 5, 2016.
- [5] S. J. Shaw, "Additives and modifiers for epoxy resins," em *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Sheffield, Springer Science, 1993, pp. 117 - 143.
- [6] D. Cripps, "Epoxy Resins," 24 Janeiro 2019. [Online]. Available: <https://netcomposites.com/guide-tools/guide/resin-systems/epoxy-resins>.
- [7] MATERION, "THERMALLY SUPERIOR BERYLLIUM OXIDE – BW CERAMICS FAMILY OF PRODUCTS," MATERION, [Online]. Available: <https://materion.com/products/technical-ceramics/beryllium-oxide-ceramics/bw-advanced-ceramics>. [Acesso em 2 Janeiro 2020].
- [8] X. Huang, P. Jiang e T. Tanaka, "A Review of Dielectric Polymer Composites With High Thermal Conductivity," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 27, nº 4, pp. 8 - 16, 2011.
- [9] Y.-X. Fu, Z.-X. He, D.-C. Mo e S.-S. Lu, "Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives," *Applied Thermal Engineering*, vol. 66, nº 1, pp. 493 - 498, 2014.
- [10] E.-S. Lee, S.-M. Lee, D. J. Shanefield e W. R. Cannonw, "Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Matrix Composite via High Solids Loading of Aluminum Nitride in Epoxy Resin," *Journal of American Ceramic Society*, vol. 91, nº 4, pp. 1169 - 1174, 2008.
- [11] Y. Xu e D. D. L. Chung, "Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments," *Composite Interfaces*, vol. 7, nº 4, pp. 243 - 256, 2012.
- [12] H. Whatley, "Basic Principles and Modes of Capillary Electrophoresis," em *Clinical and Forensic Applications of Capillary Electrophoresis*, Totowa, Humana Press, 2001, pp. 21-58.
- [13] P. D. Grossman, "Joule Heating Effect," em *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice*, California, Academic Press, 1992, pp. 4 - 9.
- [14] D. Heiger, "Principles of capillary electrophoresis," em *High performance Capillary Electrophoresis*, Agilent Technologies, 2000, pp. 15 - 44.
- [15] R. Danieli, *Transferência de calor e controle de temperatura em tubos capilares utilizados em eletroforese capilar*, Porto Alegre: LUME - UFRGS, 2005.
- [16] W. D. Callister e D. G. Rethwisch, "Estrutura dos Polímeros," em *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro, Grupo Editorial Nacional - LTC, 2012, pp. 545 - 585.
- [17] "The Basics: Polymer Definition and Properties," American Chemistry Council, [Online]. Available: <https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/>. [Acesso em 14 Abril 2019].
- [18] D. E. Heath e S. L. Cooper, "CHAPTER 1.2.2 POLYMERS: BASIC PRINCIPLES," em *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, 2013, pp. 64 - 79.
- [19] T. Rogers, "Everything You Need To Know About Polyethylene (PE)," Creative Mechanisms, 14 Setembro 2015. [Online]. Available: <https://www.creativemechanisms.com/blog/polyethylene-pe-for-prototypes-3d-printing-and-cnc>. [Acesso em 4 Julho 2018].
- [20] V. R. Sastri, "Other Polymers: Styrenics, Silicones, Thermoplastic Elastomers, Biopolymers, and Thermosets," em *Plastics in Medical Devices*, Elsevier, 2010, pp. 217-262.
- [21] W. D. Callister e D. G. Rethwisch, "Características, Aplicações e Processamentos de Polímeros," em *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro, Grupo Editorial Nacional - LTC, 2012, pp. 486 - 533.
- [22] E. M. Giroto e I. A. Santos, "MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC EM SÓLIDOS: COMO EFETUÁLAS CORRETAMENTE," *Química Nova*, vol. 25, nº 4, pp. 639 - 647, 2002.

- [23] A. M. P. Helmenstine, "Table of Electrical Resistivity and Conductivity," ThoughtCo, 11 Fevereiro 2020. [Online]. Available: <https://www.thoughtco.com/table-of-electrical-resistivity-conductivity-608499>. [Acesso em 19 Fevereiro 2020].
- [24] W. d. Callister e D. G. Rethwisch, "Propriedades Elétricas," em *Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro, Grupo Editorial Nacional - LTC, 2012, pp. 631 - 665.
- [25] W. D. Callister e D. G. Rethwisch, "Propriedades Elétricas," em *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Rio de Janeiro, Grupo Editorial Nacional - LTC, 2012, pp. 613 - 665.
- [26] P. F. Fruett, "Unicamp," [Online]. Available: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~fabiano/EE530/PDF/Texto%20-%20F%EDsica%20dos%20Semicondutores.pdf>. [Acesso em 18 Novembro 2018].
- [27] POLYMER PROPERTIES DATABASE, "DIELECTRIC STRENGTH OF POLYMERS," POLYMER PROPERTIES DATABASE, [Online]. Available: <http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Dielectric%20Strength.html>. [Acesso em 19 Fevereiro 2020].
- [28] Unicamp, "Ruptura Dielétrica," [Online]. Available: https://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F809/F809_sem1_2010ate100715/FredericoC-Monica-Ref2.pdf. [Acesso em 18 Novembro 2018].
- [29] C. F. PASTUSIAK, J. P. MONTEIRO, T. ANJOS, N. BRETAS, R. S. DE ALMEIDA, N. I. B. RAMIREZ e E. M. ALHADEFF, "ESTUDO DO EFEITO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA NA SENSIBILIDADE ELETROQUÍMICA DE COMPOSITO GRAFITE/EPÓXI VISANDO APLICAÇÃO EM BIOSSENSORES," em *XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Foratleza, 2016.
- [30] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzi e D. Ruch, "Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory," *Progress in Polymer Science*, vol. 61, pp. 1 - 28, 2016.
- [31] M. Ausloos, "Thermal Conductivity," em *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, Elsevier, 2001, pp. 9151-9155.
- [32] J. E. Graebner, "Thermal Conductivity of Diamond," em *Diamond: Electronic Properties and Applications*, Boston, Springer, 1995, pp. 285-318.
- [33] Korth Kristalle GMBH, "Calcite (CaCO₃)," Korth Kristalle GMBH, [Online]. Available: <http://www.korth.de/index.php/162/items/11.html>. [Acesso em 10 Julho 2018].
- [34] J. Liu, Z. Xu, Z. Cheng, S. Xu e X. Wang, "Thermal Conductivity of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Crystal: Defect Effect Uncovered by 0 K Limit Phonon Diffusion," *Applied Materials & Interfaces - American Chemical Society*, vol. 7, nº 1, p. 27279-27288, 2015.
- [35] V. Singh, T. L. Bougher, A. Weathers, Y. Cai, K. Bi, M. T. Pettes, S. A. McMenamin, W. Lv, D. P. Resler, T. R. Gattuso, D. H. Altman, K. H. Sandhage, L. Shi, A. Henry e B. A. Cola, "High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene," *Nature Nanotechnology*, vol. 9, p. 384-390, 2014.
- [36] B. Ellis, "Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins," em *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Bath, Springer, 1993, pp. 1 - 36.
- [37] J. A. Gannon, "History and Development of Epoxy Resins," em *High Performance Polymers: Their Origin and Development*, Dordrecht, Springer, 1986, pp. 299-307.
- [38] J. Economy e Z. Parkar, "Historical Perspectives of Phenolic Resins," *American Chemical Society*, pp. 83 - 91, 2011.
- [39] M. P. França, "OLIN Corporation," 2015. [Online]. Available: http://sampe.com.br/emailmkt/v_congresso_sampe/cobertura/olin.pdf. [Acesso em 24 Janeiro 2019].
- [40] Epotek, "Tg - Glass Transition Temperature for Epoxies," [Online]. Available: www.epotek.com. [Acesso em 24 Janeiro 2019].
- [41] P. R. Sundararajan, "PART I. STRUCTURE - Chain Structure," em *Physical Properties of Polymers - Handbook*, New York, Springer, 2007, pp. 3 - 44.
- [42] S.-S. Yao, F.-L. Jin, K. Y. Rhee, D. Hui e S.-J. Park, "Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: A review," *Composites: Part B*, vol. 142, pp. 241 - 250, 2018.

- [43] A. Sahu, D. S. Mondloe e S. Upadhyay, "A review on thermal properties of epoxy composites as thermal interface material," *International Research Journal of Engineering and Technology*, vol. 4, nº 6, pp. 579 - 586, 2017.
- [44] J. Gu, Q. Zhang, J. Dang e C. Xie, "Thermal conductivity epoxy resin composites filled with boron nitride," *Polymers Advanced Technologies*, vol. 23, pp. 1025 - 1018 , 2012.
- [45] ASTM International, *Standard Terminology for Composite Materials - D3878 – 19a*.
- [46] W. D. Callister e D. G. Rethwisch, "Compósitos," em *Ciência e engenharia de materiais : uma introdução* , Rio de Janeiro, Grupo Editorial Nacional - LTC, 2012, pp. 534 - 572.
- [47] R. Kochetov, T. Andritsch, U. Lafont, P. H. F. Morshuis, S. J. Picken e J. J. Smit, "Thermal Behaviour of Epoxy Resin Filled with High Thermal Conductivity Nanopowders," em *IEEE Electrical Insulation Conference*, Montreal, 2009.
- [48] Y. Yang, "PART III. THERMODYNAMIC PROPERTIES - Thermal Conductivity," em *Physical Properties of Polimers - Handbook*, New York, Springer, 2007, pp. 155 - 164.
- [49] H. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du e B. Chena, "Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications," *Progress in Polymer Science*, vol. 59, pp. 41 - 84, 2016.
- [50] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo e D. Ruch, "Review of thermal conductivity in composite: Mechanisms, parameters and theory," *Progress in Polymer Science*, vol. 61, pp. 1 - 28 , 2016.
- [51] H. J. Isaaq e K. C. Chan, "Separation and detection of amino acids and their enantiomers by capillary electrophoresis: A review," *Electrophoresis*, vol. 16, pp. 467 - 480, 1995.
- [52] A. Rogacs e J. G. Santiago, "Temperature Effects on Electrophoresis," *Analitical Chemistry*, vol. 85, nº 10, pp. 5103-5113, 2013.
- [53] D. Harvey, "12.7: Electrophoresis," LibreTexts libraries, 5 Junho 2019. [Online]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/12_Chromatographic_and_Electrophoretic_Methods/12.7%3A_Electrophoresis](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/12_Chromatographic_and_Electrophoretic_Methods/12.7%3A_Electrophoresis). [Acesso em 22 Junho 2019].
- [54] J.-P. Hsu, Y.-H. Tai, L.-H. Yeh e S. Tseng, "Importance of Temperature Effect on the Electrophoretic Behavior of Charge-Regulated Particles," *Langmuir*, vol. 28, nº 1, pp. 1013-1019, 2012.
- [55] Y.-X. Fu, Z.-X. He, D.-C. Mo e S.-S. Lu, "Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives," *Applied Thermal Engineering*, vol. 66, pp. 493 - 498, 2014.
- [56] Comissão de Estudos de Matérias Primas, "TecnoFund," Novembro 2015. [Online]. Available: <http://www.tecnofund.com.br/cemp/normas/150.pdf>. [Acesso em 16 Maio 2019].
- [57] Brookfield Ametek, "Wells/Brookfield™ Cone & Plate," [Online]. Available: <https://www.brookfieldengineering.com/-/media/ametekbrookfield/product%20cut%20sheets/lab%20cut%20sheets/viscometers%20ct3%20pft/coneplate.pdf?la=en>. [Acesso em 16 Maio 2019].
- [58] S. Spangler, "Amazing 9 Layer Density Tower – SICK Science!," Steve Spangler Science, [Online]. Available: <https://www.stevespanglerscience.com/lab/experiments/density-tower-magic-with-science/>. [Acesso em 20 Abril 2019].
- [59] M. N. S. Montanheiro, "DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE SÓLIDOS E LÍQUIDOS PELO PRINCÍPIO DE ARQUIMEDES," *Caderno Catarinense de Ensino de Física*, vol. 2, nº 7, pp. 120 - 123, 1990.
- [60] Schmitz Metallographie GmbH, "Verfahrensbeschreibung," Schmitz Metallographie GmbH, [Online]. Available: <https://schmitz-metallographie.de/de/werkstofftechnik/werkstoffpruefung>. [Acesso em 18 Maio 2019].
- [61] A. Shrivastava, "3 - Plastic Properties and Testing," em *Introduction to Plastics Engineering*, Elsevier, 2018, pp. 49-110.
- [62] D. de Bortoli, D. C. Knijnik e J. C. S. F. Vieira, *MEDIÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DE UM MATERIAL SÓLIDO*, Porto Alegre , 2010.
- [63] J. Stabik, A. Dybowska, M. Szczepanik e Ł. Suchoń, "Viscosity measurements of epoxy resin filled with ferrite powders," *Archives of Materials Science and Engineering* , vol. 38, nº 1, pp. 34 - 40, 2009.

- [64] S. M. Salih e N. S. Majeed, “Mechanical properties and characterization of epoxy composite reinforced with Tungsten Trioxide nanoparticles,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 20, nº 4, pp. 443 - 447, 2020.
- [65] T. Zhou, X. Wang, P. Cheng e T. Wang, “Improving the thermal conductivity of epoxy resin by the addition of a mixture of graphite nanoplatelets and silicon carbide microparticles,” *Express Polymer Letters*, vol. 7, nº 7, pp. 585 - 594 , 2013.
- [66] A. Omrani, L. C. Simon e A. A. Rostami, “The effects of alumina nanoparticle on the properties of an epoxy resin system,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, nº 1, pp. 145 - 150, 2009.
- [67] DuPont, *How to Maximize the Property Advantages of Delrin Acetal Homopolymer over Acetal Copolymer*, DuPont™ Delrin, 2015.
- [68] TekBond, *Ficha Técnica Araldite Profissional*, Embu das Artes, 2017.
- [69] D. L. Pavia, G. M. Lapman, G. S. Kriz e J. R. Vyvyan, “Espectroscopia no Infravermelho,” em *Introdução à Espectroscopia*, São Paulo, Cengage Learning, 2013, pp. 15 - 100.
- [70] Brookfield Ametek, “Spindles,” [Online]. Available: <https://www.brookfieldengineering.uk/-/media/ametekbrookfield/tech%20sheets/spindles.pdf?la=en-gb>. [Acesso em 16 Maio 2019].